

**STUDI KINERJA OPTODA DARI OKTILTRIETOKSISILAN DAN
AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN DENGAN KROMOIONOFOR
4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL UNTUK SENSOR OPTIK ION LOGAM
Cu(II) DAN Cd(II)**



Oleh:

SLAMET SUWANTO

M 0301009

SKRIPSI

Ditulis dan diajukan untuk memenuhi sebagian
prasyaratan mendapatkan gelar Sarjana Sains Kimia

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SEBELAS MARET
SURAKARTA**

2006

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini dibimbing oleh :

Pembimbing I

Pembimbing II

Sayekti Wahyuningsih, MSi

NIP. 132 162 024

Fitria Rahmawati, MSi

NIP. 132 258 066

Dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi pada:

Hari : Senin

Tanggal : 6 November 2006

Anggota Tim Penguji :

1. Dra. Tri Martini, MSi

NIP. 131 479 681

2. Drs. Patiha, MSi

NIP. 130 935 385

1.....

2.....

Disahkan oleh

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Sebelas Maret Surakarta

Dekan,

Ketua Jurusan Kimia

Drs. Marsusi, MS

NIP. 130 906 776

Drs. Sentot Budi Rahardjo, PhD

NIP. 131 570 162

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi yang berjudul “ ***STUDI KINERJA OPTODA DARI OKTILTRIETOKSISILAN DAN AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN DENGAN KROMOIONOFOR 4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL UNTUK SENSOR OPTIK ION LOGAM Cu(II) DAN Cd(II)*** ” adalah benar-benar hasil penelitian sendiri dan tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat kerja atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, Oktober 2006

Slamet Suwanto

ABSTRAK

Slamet Suwanto, 2006, STUDI KINERJA OPTODA DARI OKTILTRIETOKSISILAN DAN AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN DENGAN KROMOIONOFOR 4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL UNTUK SENSOR OPTIK ION LOGAM Cu(II) DAN Cd(II). Skripsi. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Sebelas Maret Surakarta.

Telah dilakukan sintesis material sensor optik (optoda) dengan kombinasi proses sol gel dan evaporasi. Bahan yang digunakan yaitu oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS), dengan penambahan 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR). Optoda yang dihasilkan kemudian diaplikasikan untuk sensor optik ion logam Cu(II) dan Cd(II). Metode yang digunakan untuk sensor optik adalah sistem pengontakan optoda pada larutan ion logam dengan variasi waktu kontak 1, 2, 5, 10, 20, 30, dan 60 detik. Evaluasi jumlah ion logam yang teradsorpsi, dilakukan dengan analisa ion logam dalam fase air dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS).

Analisa gugus fungsi dengan FTIR yang menunjukkan perubahan serapan gugus fungsi seperti Si-O-C, Si-O-Si dan CH sebagai hasil dari reaksi OTES, APTS dan PAR. Respon optik ditunjukkan dengan perubahan λ_{maks} dari 320 nm (OTES-APTS) menjadi 405 nm dengan penambahan PAR. Analisa morfologi OTES-APTS dengan SEM menampakan struktur optoda berpori dan tahan retak. Harga konstanta ekstraksi (K_{eks}) sebesar 0,388 dan 0,387.

Kata kunci: material sensor optik (optoda), kombinasi sol gel dan evaporasi, Oktiltrietoksisilan (OTES), Aminopropiltrimetoksisilan (APTS), 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR)

ABSTRACT

Slamet Suwanto, 2006, STUDY OPTODE FILM FROM OCTYLTRIETHOXYSILANE AND AMINOPROPYLTRIMETHOXYSILANE WITH KROMOIONOFOR 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL FOR OPTIC SENSOR OF METAL IONS Cu(II) AND Cd(II). Thesis. Department of Chemistry. Mathematics and Science Faculty. Sebelas Maret University Surakarta.

The optic sensor material (optode) had been synthesized through the combination method of sol-gel and evaporation. The reactants were octyltriethoxysilane (OTES) and aminopropyltrimethoxysilane (APTS) added with 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR). The synthesized had been applied for optic sensor of copper(II) and cadmium(II) metal ions. Methods choosy for optic sensor, optode soak system was metal ions solutan with contact time variation from 1, 2, 5, 10, 20, 30, and 60 seconds. AAS had been used to determined the adsorbed metal ions onto optode.

The analysis of function group by FTIR showed absorption changes of function group such as Si-O-C, Si-O-Si, -CH as the results of OTES, APTS and PAR reactions. Optic respon was showed by the change of λ_{max} from 320 nm (OTES-APTS) to 405 nm added with PAR. The morphological analysis of OTES-APTS by SEM showed the porous optode structure which is crack resistance. The extraction constant (K_{ext}) are 0,388 and 0,387.

Keyword : optic sensor material (optode), the combination of sol-gel and evaporation, Octyltriethoxysilane (OTES), Aminopropyltrimethoxysilane (APTS), 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)

MOTTO

*Jangan merasa puas dengan keberhasilan di dunia,
karena urusan dunia hanyalah fana.
Utamakan urusan akhirat, demi kebahagiaan abadi
(NN)*

PERSEMBAHAN

*Karya ini ku persembahkan kepada :
Alloh swt, tempatku bersujud, mengadu dan bersyukur atas segala nikmat*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah puji syukur kehadiran Alloh S.W.T, karena hanya dengan berkah, rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi yang berjudul “ ***STUDI KINERJA OPTODA DARI OKTILTRIETOKSISILAN DAN AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN DENGAN KROMOIONOFOR 4-(2-PIRIDILAZO)RESORCINOL UNTUK SENSOR OPTIK ION LOGAM Cu(II) DAN Cd(II)*** ” dengan baik.

Penyusunan Skripsi ini dimaksudkan untuk memenuhi salah satu syarat Gelar Sarjana Sains Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret Surakarta. Skripsi yang sederhana ini tidak akan dapat terselesaikan tanpa dukungan dari pihak-pihak yang selama ini telah banyak membantu. Oleh karena itu dengan segala kerendahan hati, penyusun mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Drs. Marsusi, M.S., selaku Dekan F-MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
2. Dr. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia F MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta beserta seluruh stafnya.
3. Ibu Sayekti Wahyuningsih, M.Si., selaku Pembimbing I yang telah membimbing dan mengarahkan penulis selama pelaksanaan penelitian dan penulisan skripsi dari awal sampai akhir.
4. Ibu Fitria Rahmawati M.Si., selaku Pembimbing II yang juga telah membimbing dan mengarahkan penulis selama pelaksanaan penelitian dan penyusunan skripsi dari awal sampai akhir.
5. Ibu Soerya Dewi Marlina, M.Si., selaku Pembimbing Akademis yang telah membimbing penulis selama masa kuliah di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
6. Ibu Desi Suci Handayani, M.Si., selaku Ketua Laboratorium Kimia Dasar FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
7. Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta yang telah mendidik dan memberikan ilmunya selama ini.

8. Mbak Nanik dan Mas Anang, makasih ya, atas segala bantuannya.
9. Ibu dan Bapak yang telah membantu dengan memberi semangat dan do'a.
10. Mas Ninto dan Dik Bowo, makasih atas doa dan bantuannya.
11. Ustad-ustad, terimakasih atas tausyahnya yang telah membangkitkan semangat.
12. Ikhwan-ikhwan *seperjuangan*, Mas Anto Bagus, Akhi Kamal, Akhi Kresna dan Akhi Dokter Yitno, makasih atas semangatnya dan tolong dimaafkan telah sering merepotkan.
13. Semua teman-teman dan pihak-pihak yang membantu selesainya skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penyusunan skripsi ini, sehingga diperlukan kritik dan masukan yang membangun.

Akhir kata penulis berharap semoga karya kecil ini bermanfaat bagi kemajuan penelitian bidang kimia dan ilmu pengetahuan. (Amiin).

Surakarta, Oktober 2006

Slamet Suwanto

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iii
HALAMAN ABSTRAK	iv
HALAMAN ABSTRACT	v
HALAMAN MOTTO	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN	vii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I. PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang Masalah	1
B. Perumusan Masalah	3
1. Identifikasi Masalah	3
2. Batasan Masalah	4
3. Rumusan Masalah	5
C. Tujuan Penelitian	5
D. Manfaat Penelitian	5
BAB II. LANDASAN TEORI	6
A. Tinjauan Pustaka	6
1. Optoda (Sensor Optik).....	6
2. Proses Sol Gel.....	10
3. Senyawa Kompleks.....	11
4. Analisis.....	12
4.1. Spektrofotometer UV-Vis.....	12
4.2. <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	15

	11
4.3. <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	16
B. Kerangka Pemikiran	17
C. Hipotesis	19
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	20
A. Metode Penelitian	20
B. Tempat dan Waktu Penelitian	20
C. Alat dan Bahan	21
D. Prosedur Penelitian	22
1. Sintesis Lapis Tipis Optoda.....	22
2. Karakterisasi Material Optoda.....	22
a. Analisis Morfologi Material OTES-APTS.....	22
b. Analisis Karakteristik Gugus Fungsional.....	23
c. Analisis Perubahan λ_{maks} Material Optoda.....	23
1). Studi Respon Optik PAR terhadap Material OTES-APTS	23
2). Studi Respon Optik PAR terhadap Ion Logam Target.....	23
3. Studi Kinerja Optoda terhadap Ion logam Cu(II) dan Cd(II)	23
a. Penentuan Respon Optik.....	23
b. Penentuan Konstanta Pembentukan Kompleks (K_c optoda).....	24
c. Penentuan Konstanta Ekstraksi (K_{eks})	24
d. Regenerasi Lapis Tipis Optoda.....	25
E. Teknik Pengumpulan dan Analisa Data.....	25
1. Pengumpulan Data.....	25
2. Analisa Data.....	25
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	27
A. Optoda.....	27
1. Sintesis Optoda.....	27
2. Karakterisasi.....	30
a. Analisis Morfologi Material OTES-APTS.....	30

b. Analisis Karakteristik Gugus Fungsional.....	32
c. Analisis Perubahan λ_{maks} Material Optoda.....	35
1). Studi Respon Optik PAR terhadap Material OTES-APTS.....	35
2). Studi Respon Optik PAR terhadap Ion Logam Target.....	36
B. Studi Kinerja Optoda terhadap Ion Cu(II) dan Cd(II).....	38
a. Penentuan Respon Optik.....	38
b. Penentuan Konstanta Pembentukan Kompleks (K_c optoda).....	41
c. Penentuan Konstanta Ekstraksi (K_{eks}).....	42
d. Regenerasi Lapis Tipis Optoda.....	43
BAB V. PENUTUP.....	45
A. Kesimpulan.....	45
B. Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA.....	46
LAMPIRAN.....	49

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Spektrum Tampak dan Warna Komplementer.....	14
Tabel 2. Frekuensi IR beberapa Gugus-gugus Fungsi ($\pm 15 \text{ cm}^{-1}$)	15
Tabel 3. Perubahan serapan beberapa gugus penting pada material hasil sintesis.....	33
Tabel 4. Koefisien absorptivitas molar (ϵ) dari kompleks PAR-Cu dan PAR-Cd.	36
Tabel 5. Perubahan nilai panjang gelombang maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) setelah interaksi ion logam target dengan material OTES-APTS-PAR setelah kompleks mulai terbentuk (λ_{maks} OTES-APTS-PAR = 405 nm).....	40
Tabel 6. Perubahan absorbansi maksimum versus waktu kontak saat λ_{maks} pembentukan kompleks optoda-ion logam Cu(II).....	41
Tabel 7. Perubahan absorbansi maksimum versus waktu kontak saat λ_{maks} pembentukan kompleks optoda-ion logam Cd(II).....	41
Tabel 8. Nilai konstanta ekstraksi (K_{eks}) ion logam Cu(II).....	43
Tabel 9. Nilai konstanta ekstraksi (K_{eks}) ion logam Cd(II).....	43

- Gambar 19 Respon ion logam target Cu(II) dan Cd(II) pada material sensor optik OTES-APTS-PAR setelah kompleks mulai terbentuk (waktu kontak = 10 detik)..... 41
- Gambar 20 Material optoda dengan ion logam Cu(II); ion logam Cd(II) sebelum diregenerasi dan setelah diregenerasi; dengan HCl 1 M selama 2 menit..... 44

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Diagram alir cara kerja penelitian	49
Lampiran 2. Perhitungan konsentrasi bahan-bahan	51
Lampiran 3. Perhitungan <i>koefisien absorptivitas molar</i> (ϵ) PAR	55
Lampiran 4. Perhitungan <i>koefisien absorptivitas molar</i> (ϵ) kompleks	56
Lampiran 5. Perhitungan konstanta pembentukan kompleks optoda (K_c optoda).....	57
Lampiran 6. Perhitungan konstanta ekstraksi (K_{eks})	58

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Penggunaan bahan polimer telah memberi daya tarik bagi aspek teoritis maupun aplikasi praktis pada bidang teknologi material sensor. Polimer dapat digunakan sebagai membran yang sensitif dan spesifik untuk penentuan konsentrasi, juga dalam sensor khusus untuk keperluan medis dan biologi, seperti enzim dan sensor kekebalan. Polimer menawarkan banyak keuntungan untuk teknologi material sensor karena harganya relatif murah, teknik pembuatan yang sederhana. Khususnya untuk polimer hibrid dari polimer anorganik dan senyawa organik, telah banyak diminati untuk diteliti dan dikembangkan sebagai bahan pendukung pada teknologi material sensor optik/optoda. Sensor CO₂ telah berhasil disintesis dari bahan matrik heterosiloksan dengan penambahan bahan sensing senyawa kompleks (Ong K.G., and Grimes, C.A., 2001). Sedangkan Ravishankaran, D, *et al.* (2002) telah berhasil menggunakan bahan sol-gel (3-merkaptopropil)trimetoksisilan untuk keperluan pembuatan sensor H₂O₂. Pada tahun 1997 Yang, *et al* berhasil menumbuhkan lapisan mesopori silika dari TEOS (tetraetilorthosilikat) dengan proses sol-gel yang dihidrolisis dengan dengan asam klorida (HCL), pada permukaan grafit yang difasilitasi oleh adanya lapisan monolayer surfaktan hemisilindris CTACI (*cetyltrimethylammonium chloride*) pada antar muka grafit-larutan sintesis.

Material sensor optik (optoda) adalah salah satu sensor kimia modern pada bidang kimia analitik yang telah memanfaatkan bidang polimer anorganik dengan bawaan sifat-sifat yang spesifik. Tidak seperti halnya elektroda ionofor, optoda merupakan miniatur optik yang efektif. Penggunaan sensor kimia fiber optik tidak memerlukan suatu material pembanding seperti pada penggunaan elektrode ionofor, sehingga sangat mudah penanganannya, reproduibel dan praktis. Optoda juga bukan merupakan subyek dari interferensi listrik, maka suatu optoda dapat dipakai tanpa pengaruh medan listrik sehingga kesalahan pengukuran yang dapat terjadi pada sensor kimia dapat diperkecil. Kesalahan pengukuran dari sistem

sensor kimia dapat terjadi oleh kesalahan kimia, instrumental dan non-kimia (Dybko, 2001).

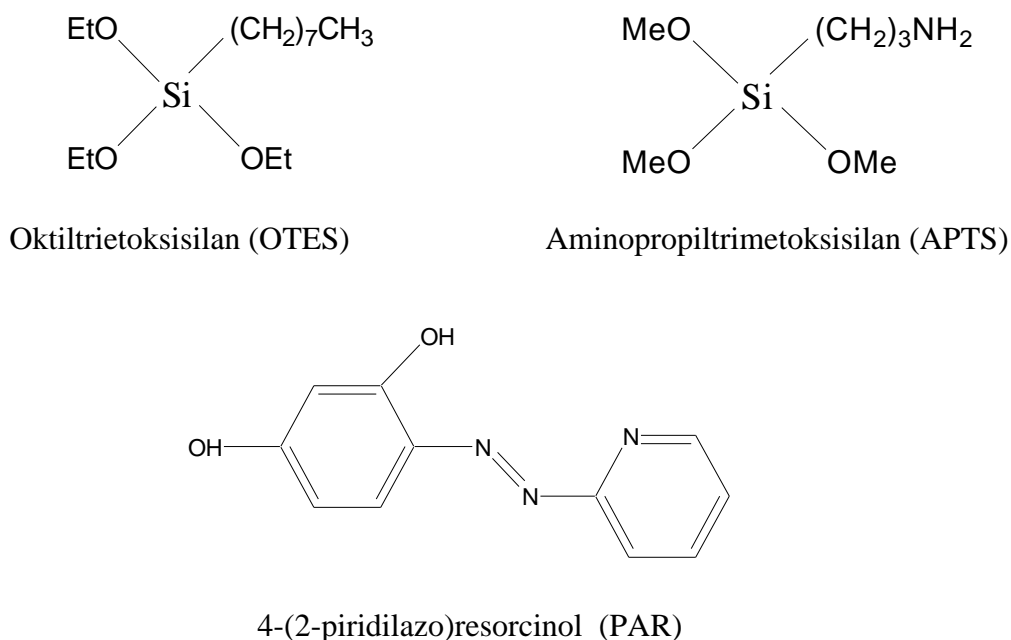
Material sensor optik terdiri atas bagian-bagian yang berperan sebagai bahan pendukung (matrik), plastisiser sebagai bahan pemberi sifat plastis dan ionofor (kromoionofor) sebagai bahan sensing. Kesatuan bagian-bagian pembentuk material sensor merupakan permasalahan yang perlu dikaji. Beberapa peneliti terdahulu terpancang pada usaha-usaha memperbaiki karakteristik adhesif material sensor dengan variasi penggunaan plastisiser. Plastisiser merupakan komponen bahan optoda yang dapat membawa sifat lipofilik dari material sehingga material yang diperoleh tidak mudah runtuh atau retak-retak jika dipergunakan. Plastisiser yang digunakan biasanya suatu senyawa yang memiliki rantai hidrokarbon relatif panjang. Namun kandungan plastisiser yang tinggi menyebabkan material yang dihasilkan kurang mampu dikembangkan untuk material *biosensor* dan harganya relatif mahal. Pada tahun 2002, Heng, *et al* telah melaporkan penggunaan kopolimer *methacrylic-acrylic* untuk pembuatan sensor hidrogen tanpa plastisiser. Sintesis optoda tanpa plastisiser juga dapat direkayasa dengan penggabungan secara kimia menggunakan senyawa silil.

Usaha sintesis material optoda baru tanpa plastisiser (dengan menggunakan senyawa silil) adalah merupakan terobosan yang menjanjikan. Pada sintesis material sensor optik, kekuatan ikatan antara senyawa organik dengan material pendukung suatu material anorganik, dapat direkayasa dengan penggabungan secara kimia menggunakan senyawa silil. Material polimer dari senyawa silil dapat memiliki gugus samping rantai alkil dan gugus fungsional pengikat ion logam. Fungsi sebuah plastisiser dapat digantikan dengan senyawa silil yang memiliki peranan ganda yaitu sebagai plastisiser, penghubung dengan matriks secara ikatan kimia, penghubung atau pemegang senyawa aktif ionofor, dan penyedia gugus pengikat ion logam tambahan.

Dalam material sensor optik, senyawa organik dapat berperan sebagai *ionophore dye*, plastisiser atau bahan aditif (*selectophore*) semata. *Ionophore dye* berperan sekaligus sebagai plastisiser dengan keberadaan gugus hidrokarbon. Amiet, *et al.*,(2001) telah berhasil mensintesis 4-desiloksi-2-(2-piridilazo-1-

naphtol) dari 1,4-dihidroksinaphtalena dan 4-desiloksi-1-naphtol, yang dapat berperan sebagai *ionophore dye* dan plastisiser sekaligus.

Penelitian dalam pembuatan lapis tipis optoda melalui mekanisme sol-gel dari monomer oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dengan penambahan 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR) sebagai *ionophore dye* coba dilakukan, yang diharapkan akan terbentuk material sensor optik dengan karakteristik yang khas, sehingga dapat digunakan sebagai sensor ion logam Cu(II) dan Cd(II). Kedua logam merupakan logam-logam berat yang berbahaya bagi kesehatan, sehingga dengan penelitian ini diharapkan akan sangat membantu dalam mengidentifikasi logam-logam berat khususnya Cu dan Cd. Struktur kimia dari OTES, APTS dan PAR masing-masing ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Bahan-bahan untuk optoda

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Keberhasilan Amiet, G.R., *et al.*, pada tahun 2001 yang menggunakan ligan 4-desiloksi-2-(2-piridilazo-1-naphtol) (PAN) yang diimobilisasi pada matriks PVC (polivinilklorida) sebagai optoda penentuan ion Cu(II) menjadi

pemikiran baru untuk membuat suatu optoda baru. Sintesis material optoda baru tanpa plastisiser mulai dipelajari dengan metode sintesis baru yang didasarkan pada proses sol-gel dengan kombinasi proses evaporasi dari senyawa anorganik dan penambahan senyawa organik. Kekuatan ikatan antara polimer anorganik dengan senyawa organik dapat direkayasa dengan penggabungan secara kimia menggunakan senyawa silil. Sehingga penggunaan plastisiser dapat digantikan oleh senyawa silil.

Optoda terdiri dari bahan-bahan pendukung seperti PVC, (3-merkaptopropil)trimetoksisilan, TEOS (tetraetilorthosilikat), senyawa *methacrylic-acrylic*. Sedangkan bahan sensing berupa senyawa organik dengan gugus kromofor seperti 4-desiloksi-2-(2-piridilazo-1-naphtol) (PAN) maupun 4-(2-piridylazo)resorcinol. Aminopropiltrimetoksisilan dan oktiltrietoksisilan sebagai senyawa silil yang juga berperan sebagai plastisiser merupakan senyawa metastabil yang sangat mungkin untuk mengadakan ikatan dengan ligan-ligan turunan piridin membentuk hibrid anorganik-organik. Hal ini memungkinkan karena senyawa organik kromoionofor seperti 4-(2-piridylazo)resorcinol memiliki beberapa gugus amina dan gugus hidroksil, maka diharapkan dapat mengadakan hibrid dengan sol-gel dari oktiltrietoksisilan dan aminopropiltrimetoksisilan.

Terbentuknya material hibrid dapat mengakibatkan terjadinya perubahan karakter optik, sehingga dengan mempelajari perubahan sifat fisis dan mekanisme atau kinerja material baru tersebut seperti perubahan respon terhadap cahaya UV-Vis, gugus fungsi, morfologi pori, respon terhadap ion-ion logam transisi, maka material baru yang diperoleh dapat diarahkan untuk material optoda sebagai sensor optik ion-ion logam transisi seperti Cu(II) dan Cd(II).

2. Batasan Masalah

- a. Sintesis optoda tanpa plastisiser menggunakan senyawa silil oktiltrietoksisilan dan aminopropiltrimetoksisilan dengan penambahan 4-(2-piridylazo)resorcinol melalui kombinasi proses sol-gel dan evaporasi bersubstrat kaca silika.
- b. Kinerja optoda yang dipelajari meliputi penentuan respon optik dan $K_{ekstraksi}$ untuk ion logam transisi Cu(II) dan Cd(II).

3. Rumusan Masalah

- a. Apakah optoda tanpa plastisiser dapat disintesis dari senyawa silil oktiltrietoksisilan dan aminopropiltrimetoksisilan dengan penambahan 4-(2-piridylazo)resorcinol melalui kombinasi proses sol-gel dan evaporasi bersubstrat kaca silika?
- b. Bagaimana kinerja optoda sebagai sensor optik ion logam transisi Cu(II) dan Cd(II)?

C. Tujuan

- a. Membuat optoda tanpa plastisiser dari senyawa silil oktiltrietoksisilan dan aminopropiltrimetoksisilan dengan penambahan 4-(2-piridylazo)resorcinol melalui kombinasi proses sol-gel dan evaporasi bersubstrat kaca silika.
- b. Mempelajari kinerja optoda sebagai sensor optik ion logam Cu(II) dan Cd(II).

D. Manfaat

- a. Memberikan informasi mengenai terobosan baru tentang sintesis optoda melalui kombinasi proses sol-gel dan evaporasi bersubstrat kaca silika.
- b. Memberikan informasi tentang keunggulan material optoda baru untuk membuka jalan penelitian selanjutnya yang relevan.
- c. Menciptakan material optoda baru yang berguna sebagai sensor optik ion logam Cu(II) dan Cd(II).

BAB II

LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

1. Optoda (Sensor Optik)

Material lapis tipis optoda merupakan material porous hibrid anorganik-organik. Sintesis material porous hibrid biasanya bertujuan untuk menggabungkan kelebihan material anorganik-organik dan menciptakan komposisi material baru dengan sifat yang spesifik (Shea, *et al.*, 2001). Optoda baru berkembang 30 tahun terakhir. Pada optoda suatu *Sensing Dye*, senyawa kromoionofor yang ditambahkan pada matriks polimer berperan sebagai indikator yang dapat merespon analit, ion logam dengan signal optik.

Sistem sol-gel pada sistem material optik lebih bersifat hidrofilik memiliki keuntungan menarik fase air dari larutan analit sampel yang ada di luar sistem membran. Sedangkan ligan kromoionofor dan gugus lipofilik pada ujung rantai polimer substrat menyeimbangkan konsep *like dissolves like* pada sistem sensor optik bermatriks polimer silika karena (1) sistem sensor optik memiliki ligan yang dapat berperan sebagai ekstraktan dan penukar ion, (2) sistem sensor optik memiliki kerangka polimer silika yang sangat hidrofilik yang dapat menarik ion logam dengan kuat.

Teknologi pembuatan lapis tipis optoda dapat dikerjakan dengan bermacam-macam tehnik. Tehnik deposisi untuk pelapisan bahan kromofor yang telah dilaporkan meliputi: (1) deposisi kimia dengan penguapan, (2) penguapan vakum, (3) reaksi dengan penguapan, (4) sputtering dengan magneton, (5) pirolisis kabut dan (6) metode sol-gel. Penggabungan dua tehnik dapat menjadi alternatif sintesis lapis tipis optoda seperti metode sol gel dan deposisi kimia dengan penguapan atau *sputtering magneton*. Deposisi lapis tipis secara kimia maupun elektrokimia telah banyak dipelajari para peneliti. Yang, *et al.*, (1997) berhasil menumbuhkan lapisan mesopori silika dari TEOS (tetraetilorthosilikat) dengan proses sol-gel yang dihidrolisis dengan dengan asam klorida (HCL), pada

permukaan grafit yang difasilitasi oleh adanya lapisan monolayer surfaktan hemisilindris CTACI (*cetyltrimethylammonium chloride*) pada antar muka grafit-larutan sintesis.

Material optoda memiliki komponen-komponen yang memiliki peranan berbeda-beda. Komponen-komponen optoda sebagai berikut:

a. Kromoionofor

Ionofor yang berwarna jika berikatan dengan ion logam target disebut dengan kromoionofor. *Ionophore dye* dari suatu senyawa organik dapat juga berperan sekaligus sebagai plastisiser atau bahan aditif (*selectophore*). *Ionophore Dye* dapat berperan sekaligus sebagai plastisiser dengan keberadaan gugus hidrokarbon seperti 4-desiloksi-2-(2-piridilazo)-naphtol dari 1,4-dihidroksinaphtalena dan 4-desiloksi-1-naphtol (Amiet, *et al.*, 2001). Jika ionofor bukan suatu kromofor maka diperlukan sistem konjugasi dengan suatu kromofor untuk merekayasa perubahan warna yang tajam saat kompleksasi. Kromoionofor memiliki sifat baik jika memiliki absorptivitas molar besar ($\epsilon > 10^5 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), panjang gelombang maksimum ($\lambda \text{ maks}$) besar ($> 500 \text{ nm}$), dan perubahan warna yang mencolok ($\Delta\lambda \text{ maks} \geq \frac{1}{2} \text{ pita warna}$) (Gent, Sudholter, Lambeck, 1988: 893).

b. Plastisiser

Beberapa peneliti terdahulu telah terpancang pada pendapat bahwa sintesis material sensor optik selalu diperlukan plastisiser yang dapat merubah sifat lipofilik dari material sehingga material yang diperoleh tidak mudah runtuh atau retak-retak jika dipergunakan. Plastisiser biasanya suatu senyawa organik yang memiliki rantai hidrokarbon relatif panjang. Plastisiser dapat menggunakan ligan senyawa organik (*ionophore dye*) yang memiliki gugus rantai hidrokarbon atau penggunaan matrik polimer yang memiliki gugus hidrokarbon. Plastisiser membran PVC merupakan contoh plastisiser yang banyak digunakan.

c. Bahan aditif (*selectophore*)

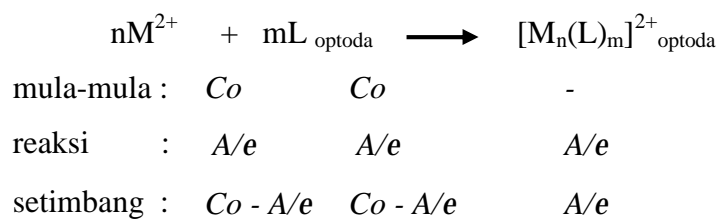
Senyawa organik bahan aditif (selektofor) seperti garam-garam borat, asam sulfonat, diprikilamin terkadang perlu ditambahkan untuk meningkatkan selektifitas terhadap ion logam tertentu yang dikehendaki.

d. Bahan pendukung

Material anorganik sebagai substrat pendukung yang sering dijumpai pada teknologi sensor optik/optoda adalah polimer silika yang bersifat transparan. Plat silika dapat dipergunakan secara baik sebagai matrik pendukung teknologi sensor optik. Silika berpori memiliki sifat-sifat yang baik, tidak mahal dan tehnologinya selalu berkembang cepat. Rasio luas permukaan versus volume yang tinggi menyebabkan material silika sangat sensitif terhadap spesies kimia. Tetrametoksisilan dan Tetraetoksisilan beserta turunannya (golongan silil dengan dua atau lebih gugus fungsional) adalah material silika yang banyak dipergunakan sebagai bahan awal pembuatan matrik pendukung. Sensor CO₂ telah berhasil disintesis dari bahan matrik heterosiloksan dengan penambahan bahan sensing senyawa kompleks (Ong and Grimes, 2001). Bahan sol gel (3-merkaptopropil)trimetoksisilan telah dipergunakan untuk keperluan pembuatan sensor H₂O₂ (Ravishankaran, *et al.*, 2002).

Penggunaan bahan pendukung material anorganik semikonduktor seperti TiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, WO₃, SrTiO₃, ITO (*Indium Tin Oxide*) dan ZnO untuk kepentingan khusus tertentu. Sebagai contoh, deteksi gas NO₂ menggunakan bahan lapis tipis dari ITO pada matrik Alumina didasarkan pada sifat ITO yang transparan, konduktifitas listrik yang tinggi, dan morfologi permukaan yang halus (Jiao, Wu, Qin, Lu, dan Gu, 2003). Penggunaan material semikonduktor seperti TiO₂ dapat mempengaruhi reaksi fotokimia permukaan, sedangkan penggunaan matriks oksida nonaktif seperti SiO₂ dan Al₂O₃ tidak dapat mempengaruhi tingkat eksitasi substrat yang teradsorpsi (Vinodgopal, *et al.*, 1995). Material pendukung lain yang telah digunakan adalah jenis resin Dowex 50W atau polimer organik komersial polivinil klorida (PVC) (Amiet, *et al.*, 2001).

Polimer sebagai matriks pada berbagai model sensor dapat berfungsi sebagai membran yang sensitif dan spesifik untuk pendeteksian ion-ion logam. Dalam sensor ion logam, yang berpengaruh dalam pengikatan ion logam oleh material sensor optik (optoda) adalah pengomplekan keduanya (konstanta pembentukan kompleks, K_c maupun konstanta ekstraksi, K_{eks}). Penentuan konstanta pembentukan kompleks mengacu pada penelitian yang telah dilakukan He (2000), yaitu penentuan K_c pada kompleks PAR-Vanadium. Reaksi yang terjadi pada optoda dapat digambarkan sebagai berikut :



Satuan setiap komponen adalah aktivitas, aktivitas dari PAR pada optoda karena dalam fase padat mempunyai nilai satu. Pada larutan ideal nilai $a = C$, maka konstanta kestabilan kompleks dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$Kc_{optoda} = \frac{[M_n(L)_m]^{2+}_{optoda}}{[M^{2+}]^n} \dots \dots \dots (1)$$

Konsentrasi ion logam pada optoda sebanding dengan hasil pengukuran absorbansi optoda setelah pengontakan dengan ion logam dalam waktu tertentu, sehingga $[M_n(L)_m]_{optoda} = A/e$. A adalah absorbansi yang terukur pada optoda sedangkan e pada penelitian ini adalah koefisien absorptivitas molar kompleks ligan-logam saat kesetimbangan. Diasumsikan perbandingan mol logam : mol ligan = 1:1, maka konsentrasi $[M^{2+}]$ saat kesetimbangan diperoleh dari konsentrasi ion logam awal (Co) dikurangi ion logam yang terkompleks pada optoda (A/e), sehingga persamaan 1 menjadi :

$$Kc_{optoda} = \frac{A/e}{(Co - A/e)} \dots \dots \dots (2)$$

Sedangkan besarnya ion logam yang terekstrak pada optoda dapat diasumsikan sebagai ekstraksi ion logam antara fase air dan organik. Besarnya

komponen yang terdistribusi antara fase organik dan air dinyatakan dalam *hukum distribusi* yaitu :

$$K = \frac{C_o}{C_w} \dots\dots\dots(3)$$

K adalah konstanta ekstraksi, C_o adalah konsentrasi analit apad fase organik dan C_w adalah konsentrasi analit fase air (Alexeyev, 1976: 405). Dari persamaan 3, dapat dirumuskan *Konstanta ekstraksi optoda*.

$$K_{eks} = \frac{[M^{2+}]_{optoda}}{[M^{2+}]_{fase\ air}} \dots\dots\dots(4)$$

2. Proses Sol-Gel

Proses sol-gel memiliki kelebihan berupa sintesis dapat dilakukan pada temperatur kamar dan proses penanganannya menjadi relatif sederhana. Proses sol-gel ini melibatkan tiga macam reaksi, yaitu reaksi hidrolisis, reaksi kondensasi dan reaksi depolimerisasi. Ketiga reaksi tersebut sangat tergantung pada kondisi pH dimana akan mempengaruhi sifat-sifat porositas gel yang terbentuk. Reaksi hidrolisis dapat terjadi baik pada kondisi asam atau basa, sedangkan pada pH netral reaksi yang dominan adalah reaksi kondensasi (Wahyuningsih, S., 2002). Sebagai contoh sistem SiO_2 kecepatan kondensasi akan maksimum pada pH mendekati netral dan akan minimum pada pH sekitar 2. Polimerisasi sol gel biasanya memerlukan katalis asam atau katalis basa. Menurut Janotta, M., *et al.*, (2002) pembentukan gel pada katalis asam mempunyai pori-pori yang kecil (< 50 nm) dan cenderung memiliki tingkat fleksibilitas yang lebih besar untuk menekuk dan berotasi karena struktur pada jaringannya sehingga lebih mudah mengalami deformasi (keretakan). Pada katalis basa menunjukkan pori-pori dan porositas yang besar karena pembentukan partikel koloid yang lebih padat dengan celah yang besar.

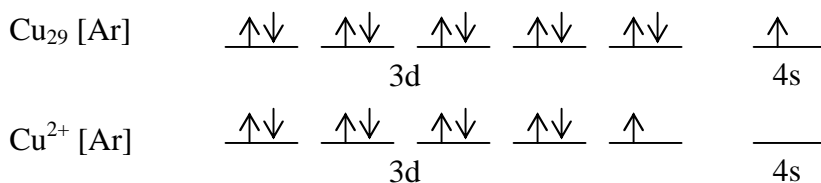
Proses sol-gel sangat sensitif terhadap faktor-faktor pH, katalis, temperatur, pelarut dan waktu pengadukan sehingga faktor-faktor ini harus dikontrol untuk mendapatkan struktur dan porositas yang dikehendaki. Sol-gel

dalam sensor optik secara umum menggunakan produksi gelas silika, gelas titanium atau campuran keduanya. Sol-gel yang digunakan pada gelas silika atau titanium dipersiapkan melalui proses polimerisasi hidrolisis dan kondensasi diikuti dengan pengontrolan temperatur (MacCraith, McDonagh, Keefe, 1995: 51).

3. Senyawa Kompleks

Pembentukan senyawa kompleks dapat terjadi karena donasi pasangan elektron dari ligan ke dalam orbital kosong ion pusat (Miessler and Tarr, 1991 :271). Pada umumnya ion pusat merupakan ion-ion logam transisi karena masih memiliki orbital *d* dan *f* yang belum terisi penuh, sebagai akseptor pasangan elektron (Cotton, *et all*, 1995: 226).

Tembaga (Cu) merupakan salah satu golongan transisi pertama dengan bilangan oksidasi +1 dan +2. Bilangan oksidasi +2 merupakan bentuk yang paling stabil dari tembaga (Cu). $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan beberapa garam tembaga terhidrasi berwarna biru. Logam ini juga banyak membentuk banyak senyawa koordinasi. Senyawa-senyawanya berwarna khas, yang disebabkan oleh spektra d-d dan senyawa ini bersifat paramagnetik. Ion tembaga Cu^{2+} mempunyai konfigurasi elektronik d^9 dan mempunyai elektron yang tak berpasangan seperti ditunjukkan pada Gambar 2 (Lee, 1994).

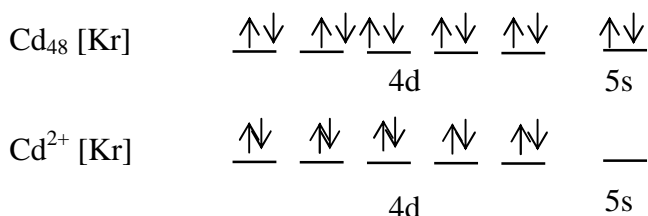


Gambar 2. Konfigurasi elektronik Cu dan Cu^{2+}

Cu efisien sebagai katalis untuk beberapa jenis reaksi kimia dan dapat membentuk senyawa kompleks. Dalam senyawa atau ion kompleks, tembaga umumnya dalam bentuk Cu (I) dan Cu(II) (Lee, 1991).

Ion logam Cd merupakan penerima elektron yang sangat kuat. Akibatnya, ikatan antara ion logam dengan ligan dapat berupa ikatan kovalen, sehingga jari-jari ion dan muatan tidak begitu penting sebagai halnya pada ion-ion logam

golongan alkali dan alkali tanah. Konfigurasi ion Cd^{2+} ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Konfigurasi elektron atom Cd dan ion Cd^{2+}

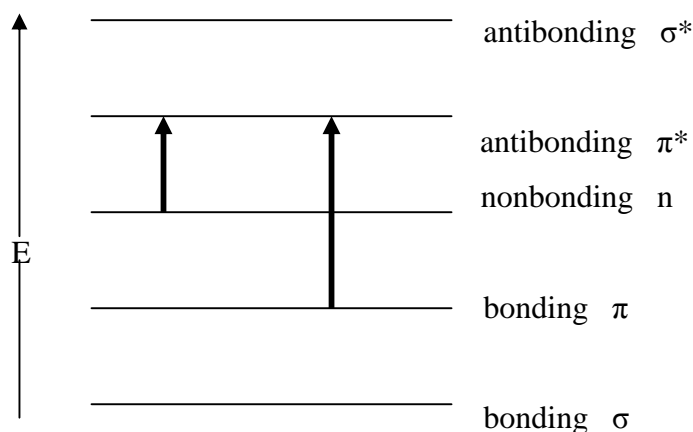
4. Analisis

4.1. Spektrofotometer UV-Vis

Pada spektrofotometer UV, sinar kontinyu dihasilkan oleh lampu awan muatan hidrogen atau deuterium (D_2), sedangkan sinar Visibel dihasilkan oleh lampu Wolfram. Panjang gelombang cahaya UV-Vis jauh lebih pendek daripada panjang gelombang radiasi IR. Panjang gelombang UV-Vis berada pada kisaran 180–800 nm. Prinsip dasar spektroskopi UV-Vis adalah terjadinya transisi elektronik yang disebabkan penyerapan sinar UV-Vis yang mampu mengeksitasi elektron dari orbital yang kosong. Pada sebagian besar molekul, orbital molekul terisi pada tingkat energi terendah adalah orbital σ yang berhubungan dengan ikatan σ , sedangkan orbital π berada pada tingkat energi yang lebih tinggi. Orbital non ikatan (n) yang mengandung elektron-elektron yang belum berpasangan berada pada tingkat energi yang lebih tinggi lagi, sedangkan orbital-orbital anti ikatan yang kosong yaitu σ^* dan π^* menempati tingkat energi yang tertinggi.

Absorpsi cahaya UV-Vis mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan dasar yang berenergi tinggi. Transisi ini memerlukan 40-300 kkal/mol. Panjang gelombang cahaya UV-Vis bergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang memerlukan energi yang lebih sedikit akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang. Senyawa yang menyerap cahaya pada daerah tampak (yaitu

senyawa yang berwarna) mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang UV yang lebih pendek. Skema transisi elektronik ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Transisi elektronik

Transisi $n \rightarrow \pi^*$ dari gugus kromoforik tunggal, seperti gugus karbonil dan nitro adalah terlarang dan khas karena koefisien absorptivitas molar (ϵ) rendah, umumnya lebih kecil dari 100. Lebih lanjut dapat dikenali dari pergeseran biru yang terlihat dengan bertambahnya kepolaran dari pelarut. Transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dikenal mempunyai koefisien absorptivitas molar (ϵ) yang tinggi, lebih dari 10.000. Absorpsi sinar UV oleh kompleks yang didominasi oleh ligan kuat merupakan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$, sedangkan pada daerah visibel merupakan transisi MLCT (Anderson, Keene, 2002: 3820). Terdapat dua jenis pergeseran pada spektra UV-Vis, yaitu pergeseran ke panjang gelombang yang lebih besar karena sisipan atau pengaruh pelarut disebut pergeseran merah (*red shift*), yaitu menuju tingkat energi yang lebih rendah, dan pergeseran ke panjang gelombang yang lebih pendek karena gugus ganti atau pengaruh pelarut disebut pergeseran biru (*blue shift*), yaitu menuju ke tingkat energi yang lebih tinggi (Silvestein and Morrill, 1986: 309).

Tabel 1. Spektrum Tampak dan Warna Komplementer.

(Day and Underwood, 1986: 384)

λ_{maks}	Warna	Warna komplementer
400-435	Violet	Kuning-hijau
435-480	Biru	Kuning
480-490	Hijau-biru	Jingga
490-500	Biru-hijau	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-580	Kuning-hijau	Violet
580-595	Kuning	Biru
595-610	Jingga	Hijau-biru
610-750	Merah	Biru-hijau

Intensitas dari serapan dapat dinyatakan sebagai transmitans (T), $T = I/I_0$.

Di mana I_0 merupakan intensitas dari energi pancaran yang mengenai cuplikan, dan I merupakan intensitas pancaran yang keluar dari cuplikan. Rumusan lebih tepat guna dari intensitas serapan adalah yang diturunkan dari hukum Lambert-Beer,

$$\text{Log } (I/I_0) = kcb = A \quad \dots\dots\dots(5)$$

di mana, k = suatu tetapan khas

c = konsentrasi larutan

b = panjang jalur

A = absorbansi

Bila (c) dinyatakan dalam mol per liter dan (b) dinyatakan dalam sentimeter, persamaan menjadi

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \dots\dots\dots(6)$$

A = absorbansi

ϵ = absorptivitas molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

b = panjang sel (cm)

c = konsentrasi sampel ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Silverstein, 1986:307)

4. 2. *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Atom-atom di dalam suatu molekul tidak diam melainkan bervibrasi (bergetar). Ikatan kimia yang menghubungkan dua atom dapat dimisalkan sebagai dua bola yang dihubungkan oleh suatu pegas. Bila radiasi infra merah dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka molekul–molekulnya dapat menyerap energi dan terjadilah transisi di antara tingkat vibrasi dasar (*ground state*) dan tingkat vibrasi tereksitasi (*excited state*). Daerah dimana vibrasi terjadi dapat diperkirakan berdasarkan hukum Hooke sebagai berikut:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2} \dots\dots\dots(7)$$

dimana,

ν = frekuensi (cm^{-1})

c = kecepatan cahaya ($3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$)

K = tetapan gaya untuk ikatan (N.m^{-1})

μ = massa dua atom (g)

Walaupun spektrum inframerah suatu molekul poli atom sangat rumit untuk dianalisis dalam setiap absorpsi, gugus fungsional untuk suatu molekul tampak pada daerah-daerah yang cukup spesifik. Pada Tabel 2 dapat dilihat nilai serapan frekuensi IR dari beberapa gugus fungsi.

Tabel 2. Frekuensi IR beberapa gugus-gugus fungsi ($\pm 15 \text{ cm}^{-1}$)

(Silverstein, 1984:128-134) (Palleros,1991 : 686-688)(Janotta, *et al.*,2002)

No	Gugus fungsi	Frekuensi cm^{-1}	Jenis Vibrasi	Keterangan
1	-CH ₃	2960	ulur C-H	
2	-(CH ₂)-	2925	ulur C-H	
		2850	ulur C-H	
		1470	tekuk C-H	
		720-725	goyang -(CH ₂)- _n	$n \geq 4$
		740-770	goyang -(CH ₂)- _n	$n < 4$
3	-NH ₂ (amina primer)	3400-3500	ulur N-H	2 serapan
		1560-1640	tekuk N-H	
		700-850	tekuk N-H	duplet

4	-NH _(amina sekunder)	3310-3450	ulur N-H	1 serapan
5	-CN _(aromatik)	1266-1342	ulur C-N	
7	-SiCH ₃	2980	ulur Si-C	-
		1250-1275	tekuk Si-C	-
8	-SiOH	3200-3700	ulur O-H	
9	-SiO-CH ₃	1049-1088	ulur Si-O	
10	-SiO-Si	1030-1140	ulur Si-O-Si	Asimetri
11	-SiO-Si	450	tekuk Si-O-Si	keluar bidang
12	-OH	3600-3650	ulur O-H	monomer
		3200-3500	ulur O-H	
		1180-1260	ulur C-O	fenol
13	Aromatis	750-810	tekuk C-H	1,3 tersubstitusi
		1580-1630	ulur C-C	
		1640-1680	ulur C=C	seperti alkena

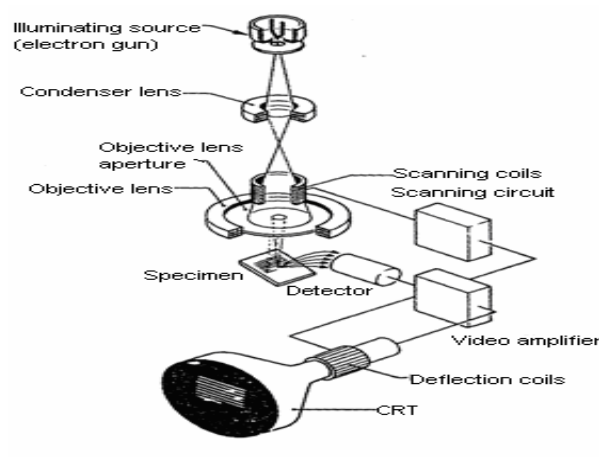
4.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) adalah salah satu tipe mikroskop elektron yang mampu menghasilkan resolusi tinggi dari gambaran suatu permukaan sampel. Oleh karena itu gambar yang dihasilkan oleh SEM mempunyai karakteristik secara kualitatif dalam 3 dimensi dan hal ini sangat berguna untuk menentukan struktur permukaan dari sampel. Gambaran yang dihasilkan oleh SEM biasanya mempunyai perbesaran antara 10 sampai 200.000 kali dengan kekuatan resolusi antara 4 sampai 10 nm (40-100 Angstrom) (www.mse.astate.edu/microscopy).

SEM dengan sinar elektron yang terfokus digerakkan keseluruhan bagian permukaan sampel dengan menggunakan koil pembelok sinar (*deflection coil*), sehingga obyek dapat diamati dengan pembesaran yang lebih baik. Elektron yang diamati bukan elektron dari sinar elektron yang dipancarkan tetapi elektron yang berasal dari dalam obyek yang diamati. Sehingga untuk menghindari penumpukan elektron (hal ini menyebabkan charging dimana obyek terlihat terang benderang

sehingga tidak mungkin melakukan pengamatan) di permukaan obyek diperlukan *grounding*, dengan kata lain permukaan obyek harus bersifat konduktif (dapat mengalirkan elektron) agar elektron yang menumpuk dapat dialirkan. Untuk obyek yang tidak konduktif hal ini dapat diatasi dengan melapisi permukaan obyek tersebut dengan karbon, emas atau platina setipis mungkin.

SEM dapat diaplikasikan pada evaluasi material seperti kekasaran permukaan, porositas, distribusi ukuran partikel dan homogenitas material. Dalam SEM, seberkas elektron difokuskan secara berturut-turut dengan lensa sehingga berkas itu akan mempunyai ukuran sampai 5 nm. Berkas itu kemudian akan melewati lensa obyektif, dimana pasangan koil akan menyimpang pada daerah permukaan sampel. Elektron primer akan mengenai permukaan yang tidak elastis yang dihamburkan oleh atom dalam sampel. Karena hamburan ini, berkas elektron primer akan menyebar secara merata dan masuk dalam sampel kira-kira 1 μm di permukaan sampel. Interaksi inilah yang akan dideteksi dan akan menghasilkan suatu gambaran. Serangkaian alat SEM dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 5. *Scanning Electron Microscopy (SEM)* (PPGL, 2006)

B. Kerangka Pemikiran

Perubahan sifat kimia dan sifat fisika dari material porous hibrid dapat dihasilkan dari kombinasi material pembentuk awal yang memiliki sifat-sifat khas tertentu. Oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS)

merupakan senyawa metastabil yang sangat mungkin untuk mengadakan ikatan dengan ligan-ligan turunan piridin membentuk hibrid anorganik-organik, yang keduanya sebagai senyawa silil. Senyawa organik 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR) memiliki beberapa gugus amina dan gugus hidroksil yang dimungkinkan dapat mengadakan hibrid dengan sol-gel dari oktiltrietoksisilan dan aminopropiltrimetoksisilan, sehingga mengalami perubahan karakter. Perubahan karakter dari polimer OTES-APTS-PAR dapat dipelajari dengan mempelajari spektrum elektronik UV-Vis. Jika respon optik dari OTES-APTS-PAR tinggi yang mana dapat dilihat dari perubahan panjang gelombang maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) besar setelah berinteraksi dengan ion logam target, maka material baru yang diperoleh dapat diarahkan sebagai material sensor optik (optoda) untuk ion logam transisi.

Metode sintesis OTES-APTS-PAR dengan kombinasi proses sol-gel dan evaporasi tanpa dan dengan bersubstrat kaca silika. Polimerisasi senyawa silil OTES dan APTS membentuk kopolimer OTES-APTS melewati tahapan pembentukan rantai pendek (dimer, tetramer), selanjutnya pembentukan rantai panjang dan bercabang-cabang. Dengan penggunaan katalis basa NH_4OH proses hidrolisis dan kondensasi pada proses sol-gel dapat dikontrol agar diperoleh material yang tahan retak. Setelah terbentuk sol-gel OTES-APTS, selanjutnya memerlukan proses evaporasi untuk mendapatkan gel kering (xerogel) sehingga kemungkinan dapat dilapiskan pada substrat. Proses evaporasi secara bertahap dengan gradien kenaikan suhu rendah akan menghindari penguapan pelarut yang terlampaui cepat sehingga keretakan dapat dicegah.

Sintesis material sensor optik baru tanpa plastisiser merupakan sebuah terobosan yang menjanjikan walaupun kemungkinan diperoleh material bebas retak relatif lebih sulit. Penggunaan senyawa silil OTES dengan gugus samping oktil diharapkan dapat meningkatkan lipofilisitas bahan sampai taraf tertentu.

Polimerisasi OTES-APTS menyediakan gugus amina (NH_2) yang mampu meningkatkan afinitas terhadap ion logam transisi. PAR yang telah dikenal sebagai indikator logam diketahui mempunyai harga absorptifitas molar (ϵ) tinggi terhadap ion logam transisi, sehingga penambahan PAR pada polimerik akan

meningkatkan afinitas material pada ion logam transisi. Dengan studi respon panjang gelombang PAR-ion logam Cu(II) dan PAR-ion logam Cd(II) dari larutan kompleksnya maka dapat diperkirakan kemungkinan penggunaan optoda sistem OTES-APTS-PAR. Kinerja sebuah optoda dapat diperhatikan dari perubahan serapan optik yang dapat diukur dari besaran λ_{maks} . Aspek kualitatif (λ_{maks}) dari respon optik sebuah optoda lebih dipertimbangkan daripada aspek kuantitatif (K_{eks}).

C. Hipotesis

1. Sintesis material optoda baru tanpa plastisiser dari senyawa silil oktiltrietoksisilan dan aminopropiltrimetoksisilan dengan penambahan 4-(2-piridylazo)resorcinol melalui kombinasi proses sol-gel dan evaporasi dapat dilakukan.
2. Material optoda baru dapat diaplikasikan sebagai sensor optik ion logam transisi Cu(II) dan Cd(II) dengan mempelajari kinerjanya.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Metode penelitian yang digunakan yaitu metode eksperimental secara laboratoris. Penelitian tersebut merupakan sintesis lapis tipis optoda (material sensor optik) tanpa plastisiser dengan kombinasi metode sol-gel dan evaporasi bersubstrat kaca silika. Pembuatan lapis tipis optoda melalui mekanisme sol-gel monomer oktiltrietoksisilan dan aminopropiltrimetoksisilan dengan penambahan 4-(2-piridylazo)resorcinol. Dengan harapan terbentuk material sensor optik dengan karakteristik yang khas, sehingga dapat digunakan sebagai sensor optik ion logam Cu(II) dan Cd(II).

Karakterisasi yang dilakukan meliputi karakterisasi kisaran serapan panjang gelombang UV-Vis, karakterisasi gugus fungsional dengan spektra FTIR, analisa serapan atau adsorpsi material optoda terhadap ion logam dengan AAS dan analisa morfologi material optoda dengan SEM.

B. Tempat dan Waktu Penelitian

Eksperimen penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Dasar F-MIPA yang dimulai bulan April 2005 sampai Desember 2005. Analisa UV-Vis dilakukan di Sub. Laboratorium Kimia Laboratorium Pusat Universitas Sebelas Maret, analisa AAS dan FTIR di Laboratorium Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gajah Mada, sedangkan analisa SEM di PPGL Bandung (Pusat Penelitian Geologi dan Kelautan).

C. Alat dan Bahan

1. Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- a. Thermocouple (*Fluke 51/52 II*)
- b. Pemanas listrik
- c. Statif dan klem
- d. Stirrer kecil 1 cm
- e. Timbangan elektrik (*AND GF-300*) (OHOUS, maks: 310 g; min: 0,001 g)
- f. Oven merk fischer Scientific
- g. Furnace *1300 Barnstead Thermolyne* (temperatur maksimum: 1300 °C)
- h. Spektrometer UV-VIS merk Milton Roy
- i. Spektrofotometer serapan atom (AAS) merk Hitachi model Z-8000
- j. Spektrometer Inframerah merk Shimadzu model FTIR 8201 PC
- k. SEM (*Scanning Electron Microscope*) Jeol JSM-6360LA
- l. Pipet ukur digital 1µL - 1 mL
- m. Alat-alat gelas

2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan meliputi:

- a. oktiltrietoksisilan (OTES) Aldrich
- b. aminopropiltrimetoksisilan (APTS) Aldrich
- c. 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR) Aldrich
- d. plat kaca silika ukuran 4 cm x 2,5 cm x 0,1 cm
- e. MeOH (MERCK)
- f. HCl (MERCK)
- g. Akuades
- h. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)
- i. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)
- j. NH_4OH 0.05 M (MERCK)
- k. KOH terlarut dalam MeOH (0.1 M)
- l. Gas N_2

D. Prosedur Penelitian

1. Sintesis Lapis Tipis Material Optoda

Mencampurkan 8,2 mL oktiltrietoksisilan (OTES) dalam 10 mL pelarut metanol dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dalam 10 mL pelarut metanol dengan katalis NH_4OH 0,05 M sebanyak 5 mL. Campuran dialiri gas nitrogen selama 10 menit untuk menekan oksigen keluar sistem, selanjutnya distirer dengan kecepatan ± 200 rpm disertai pemanasan pada suhu 70°C hingga terbentuk sol-gel (selama ± 12 jam). Setelah reaksi selesai, sebagian sol-gel OTES-APTS dicetak menjadi berbentuk lapis tipis OTES-APTS tanpa substrat kaca silika. Pada proses ini membutuhkan sol-gel banyak, sehingga secara ekonomis kurang menguntungkan. Maka untuk selanjutnya sol-gel dilapiskan pada substrat gelas, sehingga menghemat bahan. Sebelum pelapisan sol-gel OTES-APTS pada plat kaca silika, plat direndam dengan KOH terlarut dalam metanol untuk mengaktifkan permukaan kaca kemudian sol-gel OTES-APTS dilapiskan tipis-tipis pada plat kaca secara merata.

Sejumlah 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR) dilarutkan dalam pelarut metanol, sehingga diperoleh [PAR] sebesar 10^{-4} M. Plat kaca silika-OTES-APTS yang telah dipersiapkan direndamkan dalam larutan PAR tersebut selama 24 jam. Setelah proses perendaman, plat kaca OTES-APTS-PAR dikeringkan dengan pemanasan bertahap sampai suhu 70°C ($10^\circ/\text{menit}$) untuk penyempurnaan reaksi kimia dengan evaporasi pelarut pada tekanan atmosfer. Hasil sintesis tahap ini disebut sebagai optoda OTES-APTS-PAR bersubstrat gelas.

2. Karakterisasi Material Optoda

a. Analisis Morfologi Material Pendukung OTES-APTS

Analisa tekstur material sensor dilakukan dengan analisa SEM. Substrat-OTES-APTS dipasangkan pada seperangkat SEM. Selanjutnya difoto dari tampak melintang dan dilakukan pengamatan untuk mengetahui morfologi, sifat adhesif serta menganalisa tingkat keretakan material pendukung OTES-APTS.

b. Analisis Karakteristik Gugus Fungsional

OTES, APTS, PAR, polimer OTES-APTS dan OTES-APTS-PAR, masing-masing sampel ditimbang (1-10 mg) dan dihaluskan dengan 100 mg KBr pelet kemudian dianalisa dengan FTIR pada daerah bilangan gelombang 700-4000 cm^{-1} . Analisis karakteristik gugus fungsional dilakukan dengan melihat *finger print* gugus-gugus yang ada pada spektra FTIR. Serapan vibrasi FTIR menunjukkan karakteristik gugus fungsional yang ada.

c. Analisis Perubahan λ_{maks} Material Pendukung Optoda

1). Studi Respon Optik PAR terhadap Material OTES-APTS

Plat material optoda yang diperoleh dari hasil sintesis discan dengan seperangkat alat Spektrometer UV-Vis. Mula-mula dipersiapkan lapis tipis OTES-APTS dengan cara melapiskan sol-gel pada preparat gelas silika. Lapis tipis OTES-APTS selanjutnya dievaporasi pada temperatur 70 $^{\circ}\text{C}$. Kemudian diukur absorbansi dengan kuvet padat pada daerah 300-800 nm dan λ_{maks} -nya. Hasil pengukuran respon optik OTES-APTS dibandingkan dengan respon optik dari PAR (λ_{maks} dibandingkan).

2). Studi Respon Optik PAR terhadap Ion Logam Target

Respon optik PAR terhadap ion target Cu(II) dan Cd(II), analisis kompleks PAR-ion target. Dibuat larutan PAR, larutan ion logam Cu(II) dan Cd(II) masing-masing 10^{-4} M. Larutan PAR dicampurkan dengan larutan ion logam Cu(II) dan larutan PAR dengan larutan ion logam Cd(II) masing-masing dengan perbandingan 1:1 sehingga terbentuk kompleks PAR-Cu dan PAR-Cd. Selanjutnya larutan PAR, larutan kompleks PAR-Cu dan larutan kompleks PAR-Cd discan dengan seperangkat alat Spektrometer UV-Vis untuk mengetahui perubahan λ_{maks} .

3. Studi Kinerja Sensor Optik Material Untuk Ion Cu(II) dan Cd(II)

a. Penentuan Respon Optik

Plat silika-OTES-APTS-PAR (optoda) dicelupkan pada larutan analit ion logam target (Cu(II) dan Cd(II)) 10^{-4} M dengan variasi waktu kontak masing-masing selama 1, 2, 5, 10, 20, 30 dan 60 detik. Optoda yang telah bercampur dengan logam ditempatkan pada kuvet padat alat spektrometer UV-Vis tanpa

menghalangi cahaya yang dilewatkan pada plat. Kemudian diukur absorbansinya pada daerah kisaran panjang gelombang 300 nm - 800 nm. Selanjutnya dibuat kurva λ_{maks} versus waktu kontak, sehingga dapat diketahui perubahan λ_{maks} ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) yang menunjukkan respon optik.

b. Penentuan Konstanta Pembentukan Kompleks (K_c optoda)

Penentuan konstanta kestabilan kompleks (K_c optoda) dilakukan pada saat kompleks mulai terbentuk. Penentuan waktu mulai terbentuknya kompleks ditentukan dari grafik waktu kontak versus λ_{maks} . Dengan mengacu pada prosedur Penentuan Respon Optik (3.a). Nilai absorbansi maksimum dikonversikan ke konsentrasi sehingga diketahui banyaknya konsentrasi ion logam yang mengalami pengomplekan pada material optoda. Perhitungan berdasarkan persamaan 2.

c. Penentuan Konstanta Ekstraksi (K_{eks})

Penentuan harga (K_{eks}) dilakukan menggunakan AAS dengan cara menentukan konsentrasi ion logam yang terekstrak pada membran optoda dan konsentrasi ion logam pada fase air eksternal setelah proses penyerapan ion logam selesai dikerjakan. Pengukuran dengan membuat larutan standar ion logam Cu(II) dengan variasi konsentrasi 1, 2, 3, 4, 6 dan 8 ppm dan Cd(II) dengan variasi konsentrasi 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 dan 3 ppm, kemudian diinjeksikan pada AAS pada $\lambda = 324,70$ nm untuk Cu dan $\lambda = 228,80$ nm untuk Cd. Sehingga diperoleh kurva standar absorbansi versus konsentrasi. Material optoda dikontakkan dengan larutan sampel ion logam Cu(II) 10 ppm dan Cd(II) 10 ppm dengan waktu kontak selama 10 detik dengan 3x pengulangan. Kemudian larutan analit setelah pengontakan diinjeksikan pada AAS, sehingga diperoleh absorbansi sampel. Memplotkan absorbansi sampel pada kurva standar sehingga besarnya konsentrasi ion logam yang tertinggal di fase air dapat diketahui. Harga K_{eks} adalah angka perbandingan antara konsentrasi spesies analit yang ada pada material optoda dengan spesies analit yang ada di fase air eksternal. Perhitungan berdasarkan pada persamaan 4.

d. Regenerasi Lapis Tipis Optoda

Regenerasi material optoda dilakukan dengan mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Amiet, (2001). Plat optoda yang telah digunakan diregenerasi dengan cara merendam optoda ke dalam larutan HCl 1 M selama 2 menit. Kemudian optoda discan dengan alat Spektrometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm untuk mengetahui pergeseran λ_{maks} yang selanjutnya dibandingkan dengan λ_{maks} dari material optoda yang belum digunakan.

E. Teknik Pengumpulan dan Analisa Data

1. Pengumpulan Data

Data-data yang dikumpulkan pada penelitian ini berupa bentuk spektra, tabel dan grafik. Data-data tersebut meliputi:

- a. Spektrum elektronik OTES-APTS, OTES-APTS-PAR, OTES-APTS-PAR-logam Cu maupun Cd pada substrat kaca silika dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis.
- b. Karakteristik meliputi:
 - Klarifikasi gugus fungsional dengan menggunakan FTIR.
 - Morfologi material optoda dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*).
- c. Absorbansi ion logam Cu(II) dan Cd(II) yang tersisa pada fase air setelah terekstrak pada optoda dengan menggunakan AAS.

2. Analisa Data

Analisa data pada penelitian ini meliputi:

- a. Keberhasilan sintesis lapis tipis OTES-APTS-PAR yang dianalisa dari data:
 - 1). SEM, morfologi material untuk analisa struktur, sifat adhesif dan tingkat keretakannya.
 - 2). FTIR, terjadinya vibrasi gugus yang terdapat pada OTES, APTS, polimer OTES-APTS maupun OTES-APTS-PAR seperti Si-O-C, Si-O-Si, -CH, mengindikasikan terjadinya polimerisasi.

- 3). Spektrum elektronik UV-Vis, terjadi pergeseran λ_{maks} mengindikasikan terjadinya pengikatan. $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ dari spektrum elektronik OTES-APTS dan OTES-APTS-PAR menunjukkan respon optik. ε_{PAR} mengindikasikan sensitivitas sebagai sensor optik.
- b. Studi kinerja optoda sebagai sensor optik ion logam Cu(II) dan Cd(II)
 - 1). $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ untuk mengetahui respon optik dan keefektifan optoda sebagai sensor optik ion logam.
 - 2). Data-data absorbansi pada λ_{maks} tertentu. Dengan perhitungan menggunakan persamaan 2 diperoleh harga K_c optoda.
 - 3). Absorpsi ion logam Cu(II) dan Cd(II) tersisa pada fase air setelah terekstrak oleh material optoda dari analisa AAS untuk mengetahui kandungan ion logam yang terekstrak dalam material optoda dengan cara menghitung nilai konstanta ekstraksi (K_{eks}).
 - 4). Perubahan λ_{maks} hasil regenerasi yang identik dengan λ_{maks} sebelum optoda digunakan, menunjukkan regenerasi berhasil. Sehingga optoda dapat digunakan kembali untuk sensor optik (optoda bersifat reproduibel).

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

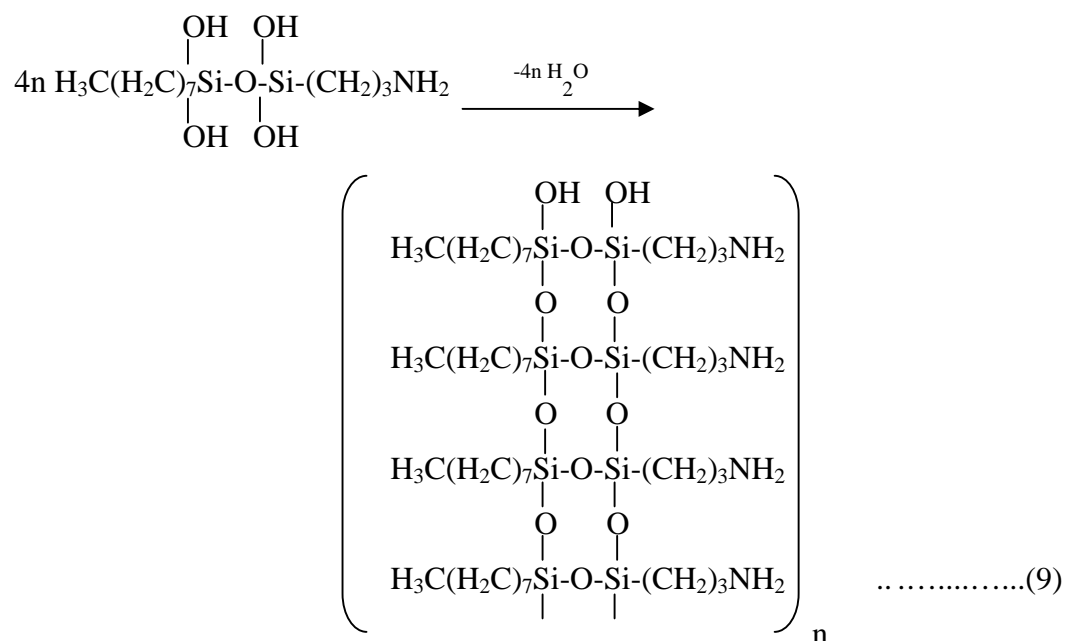
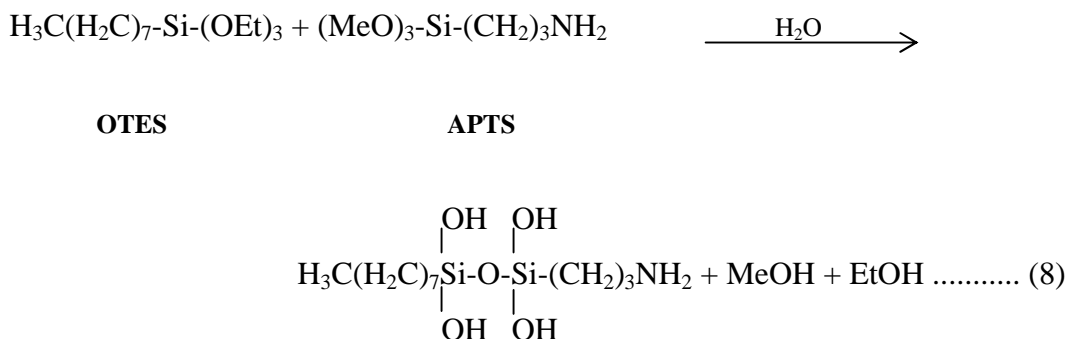
A. Optoda

1. Sintesis Optoda

Sintesis bahan pendukung optoda, yaitu dari oktiltrietoksisilan dan aminopropilamintrimetoksisilan (OTES-APTS) dilakukan dengan proses sol-gel, yang mana proses ini memiliki kelebihan yaitu sintesis dapat dilakukan pada temperatur kamar dan proses penanganannya relatif sederhana. Proses sol-gel ini dilakukan dengan mereaksikan oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dalam pelarut metanol dengan penambahan katalis NH_4OH 0,05 M. Penggunaan katalis basa, reaksi kondensasi akan berjalan lebih cepat dibandingkan dalam katalis asam karena sebagian besar gugus alkoksida dan gugus silanol lebih mudah bereaksi membentuk jaringan polimer dengan gugus silanol dan alkoksida lainnya.

Sedangkan dalam katalis asam reaksi hidrolisis akan berjalan lebih cepat dibandingkan dalam katalis basa (dalam penelitian ini tidak dilakukan) sehingga untuk mendorong reaksi kondensasi material OTES-APTS diperlukan katalis basa NH_4OH . Proses pengadukan pada pemanasan suhu rendah (70°C) dilakukan untuk proses pembentukan polimer. Menurut Shea, *et al.*, 2001 material dengan pembentukan sol-gel lebih lama, akan memiliki jaringan porositas yang lebih baik. Karena waktu pembentukan sol-gel sangat mempengaruhi bentuk struktur pori pada material yang dihasilkan, sehingga dengan interval waktu pembentukan sol-gel yang lebih lama dalam katalis basa diharapkan menghasilkan material dengan porositas baik.

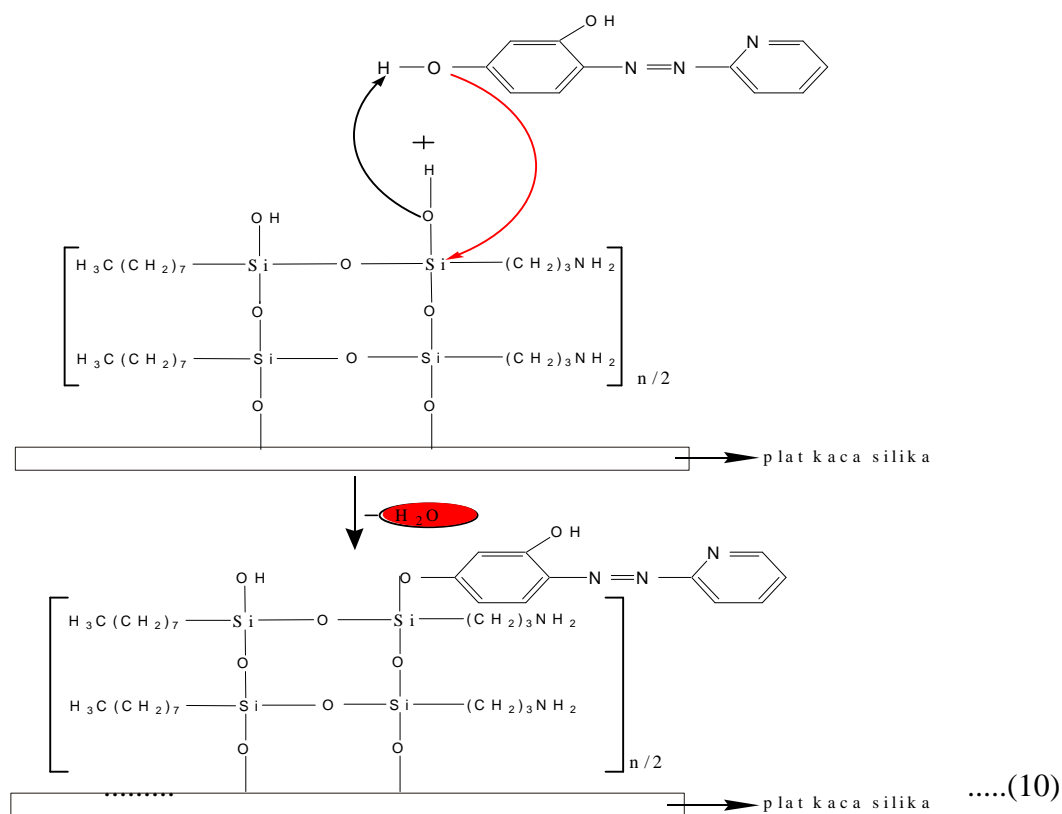
Pada proses polimerisasi, monomer oktiltrietoksisilan dan monomer aminopropilamintrimetoksisilan saling bergandengan membentuk struktur polimer yang selanjutnya tumbuh menjadi struktur polimer tiga dimensi dari proses polimerisasi rantai-rantai cabang. Proses reaksi polimerisasi dipicu dari pembentukan ikatan pada ujung rantai dari gugus-gugus metoksi dan gugus oktil dengan jalan reaksi seperti pada persamaan reaksi 8 dan 9.



polimerisasi OTES-APTS

Penggambaran jalan reaksi ini tidak menggambarkan terbentuknya jaringan tiga dimensi dan masih mungkin terjadi reaksi dengan jalur lain. Setelah reaksi polimerisasi selesai, sol-gel dicetak menjadi lapis tipis (OTES-APTS) tanpa substrat. Secara fisik, lapis tipis ini bersifat transparan dengan warna putih. Pada proses pembentukan lapis tipis tanpa substrat gelas ini mempunyai kelemahan, yaitu membutuhkan bahan polimerik (OTES-APTS) yang banyak sehingga kurang menguntungkan secara ekonomis. Maka dengan mempertimbangkan kelemahan tersebut, dalam proses selanjutnya maupun karakteristik dari material polimer digunakan lapis tipis bersubstrat plat kaca silika (plat kaca silika-OTES-APTS).

Penambahan sejumlah 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR) 10^{-4} M pada lapis tipis OTES-APTS menghasilkan lapis tipis berwarna kuning. PAR sebagai kromofor mengandung gugus piridin maupun gugus hidroksil sehingga menyebabkannya mempunyai sifat kebasaan (adanya *lone pair electron*). Dengan demikian PAR mampu menyumbangkan elektron kepada material OTES-APTS, sehingga terjadi ikatan OTES-APTS-PAR. Reaksi pengikatan polimerik (OTES-APTS) terhadap PAR dapat diilustrasikan dengan persamaan 10.

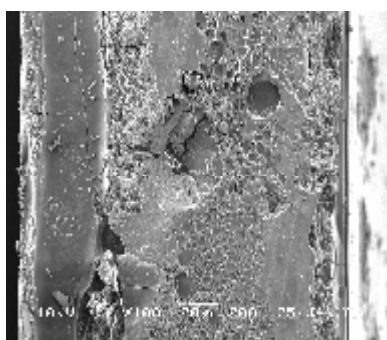


Proses pembentukan lapis tipis optoda OTES-APTS-PAR bersubstrat plat kaca silika juga melewati pemanasan bertahap sampai suhu 70°C ($10^{\circ}/\text{menit}$) guna penyempurnaan reaksi kimia dan proses evaporasi pelarut bertahap pada tekanan atmosfer. Penambahan PAR berperan sebagai indikator yang dapat merespon analit dengan signal optik. PAR yang telah dikenal sebagai indikator logam, diketahui mempunyai harga absorptifitas molar tinggi (ϵ) = $3,267 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (perhitungan pada lampiran).

2. Karakterisasi

a. Analisis Morfologi Material Pendukung Optoda

Morfologi material OTES-APTS sebagai material pendukung optoda dapat diamati dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). SEM adalah salah satu tipe mikroskop elektron yang mampu menghasilkan resolusi tinggi. SEM dapat memberikan gambaran dalam bentuk tiga dimensi. Bentuk morfologi material OTES-APTS dengan perbesaran 100x terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Morfologi material OTES-APTS dengan perbesaran 100x



(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 7. Morfologi material OTES-APTS (a) tanpa PAR; (b) dengan PAR (optoda); (c) optoda dengan ion logam Cu(II); (d) optoda dengan ion logam Cd(II)

Gambar 6 menunjukkan morfologi dari material pendukung OTES-APTS pada penampakan samping (melintang), menunjukkan sifat adhesif yang baik yang mana antara polimer dengan kaca silika mengikat kuat dengan tingkat keretakan yang rendah. Terlihat juga adanya permukaan yang sebagian homogen dan di sisi lain tampak pula berlubang. Hal ini kemungkinan disebabkan karena pada proses sol-gel, reaksi polimerisasi (OTES-APTS) yang terjadi masih kurang optimal. Struktur pori dari suatu material dengan pembentukan sol-gel sangat dipengaruhi oleh lamanya waktu pembentukan sol-gel itu sendiri, semakin lama dalam pembentukan sol-gel maka akan semakin baik pula jaringan porositasnya. Waktu yang dibutuhkan pada pembentukan sol-gel pada penelitian ini selama ± 12 jam.

Adanya katalis basa juga sangat berpengaruh pada porositas material, dimana penggunaan katalis basa akan menjadikan material mempunyai pori yang besar dan jaringan porositas yang tinggi. Pemanasan yang dilakukan pada proses pengeringan juga berpengaruh pada material, karena memberi waktu material untuk lebih memaksimalkan reaksi kondensasi pada permukaan material. Kemungkinan permukaan material yang berlubang juga disebabkan masih adanya sisa-sisa air yang terperap dalam pori.

Sedangkan Gambar 7 menunjukkan penampang secara fisik material OTES-APTS dan OTES-APTS setelah penambahan PAR atau yang juga disebut sebagai optoda serta optoda yang telah berikatan dengan ion logam Cu(II) dan Cd(II). Terlihat jelas bahwa material OTES-APTS sebelum penambahan PAR berwarna putih transparan dengan permukaan halus. Kemudian setelah penambahan PAR, warna material berubah menjadi kekuningan, dengan demikian material optoda mempunyai respon yang baik terhadap cahaya visibel secara fisik. Setelah penambahan ion logam secara fisik material optoda mengalami perubahan warna lagi menjadi kemerahan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan ion logam berpengaruh terhadap respon.

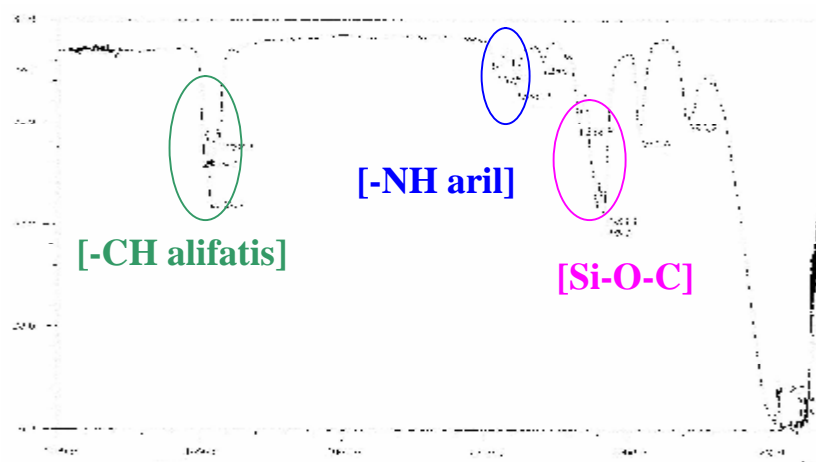
b. Analisis Gugus Fungsional Material Pendukung Optoda

Analisa karakterisasi gugus fungsional dapat dilakukan dengan melihat *finger print* gugus-gugus yang terdapat pada spektra IR. Terjadinya pergeseran bilangan gelombang dan munculnya serapan baru menunjukkan adanya pembentukan ikatan baru dari bentukan material hasil sintesis. Polimer OTES-APTS (Gambar 10) menunjukkan serapan yang lebih berbentuk pada $1033,8\text{ cm}^{-1}$ (ulur asimetri Si-O-C) dan $1134,1\text{ cm}^{-1}$ (ulur asimetri Si-O-Si). Pada $2927,7\text{ cm}^{-1}$ dan $2854,5\text{ cm}^{-1}$ juga tampak jelas serapan -CH alifatis. Sebelum proses polimerisasi, OTES sendiri (Gambar 9) memiliki serapan Si-O-C pada $1188,1\text{ cm}^{-1}$, sedangkan APTS tampak serapan berdampingan dari Si-O-C pada $1103,2\text{ cm}^{-1}$ dan $1080,1\text{ cm}^{-1}$ (Gambar 8). Dengan terjadinya proses polimerisasi mengakibatkan pergeseran serapan ke arah bilangan gelombang yang lebih rendah, yang kemungkinan berhubungan dengan pembentukan ikatan yang menjadi lebih panjang. Terjadinya pergeseran bilangan gelombang pita kuat (vibrasi ulur Si-O-C dari Si-OCH₃) pada daerah $1188,1\text{ cm}^{-1}$ pada OTES dan $1103,2\text{ cm}^{-1}$; $1080,1\text{ cm}^{-1}$ pada APTS menjadi $1033,8\text{ cm}^{-1}$ pada OTES-APTS, merupakan indikasi terjadinya substitusi gugus metoksi (-OCH₃) oleh gugus hidroksi (-OH) menjadi gugus silanol (-Si-OH-) pada reaksi hidrolisis. Hasil hidrolisis selanjutnya mengalami proses polimerisasi menghasilkan OTES-APTS.

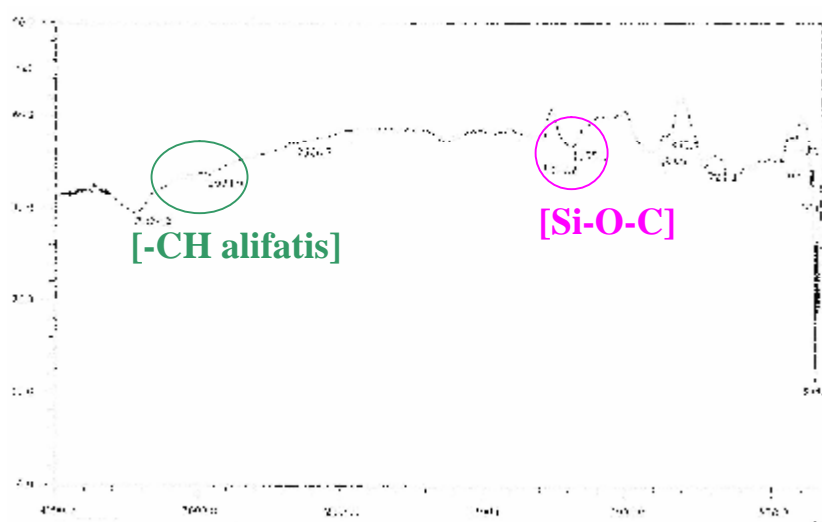
Polimer OTES-APTS muncul vibrasi ulur Si-O-Si ($1134,1\text{ cm}^{-1}$), kemungkinan terjadi karena adanya penggabungan monomer-monomer membentuk jaringan polimer pada reaksi kondensasi dalam proses polimerisasi. Serapan -NH aril APTS muncul dengan pita lemah pada $1458,1\text{ cm}^{-1}$ dan $1388,7\text{ cm}^{-1}$. Keberadaan PAR pada OTES-APTS dalam material sensor optik OTES-APTS-PAR ditunjukkan dengan munculnya serapan tambahan pada $1577,7\text{ cm}^{-1}$ dan $1469,7\text{ cm}^{-1}$ sebagai serapan -NH aril dan -CH aromatis dari ikatan C=C (Gambar 12). Gugus-gugus fungsi dari material-material optoda ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Perubahan serapan beberapa gugus penting pada material hasil sintesis

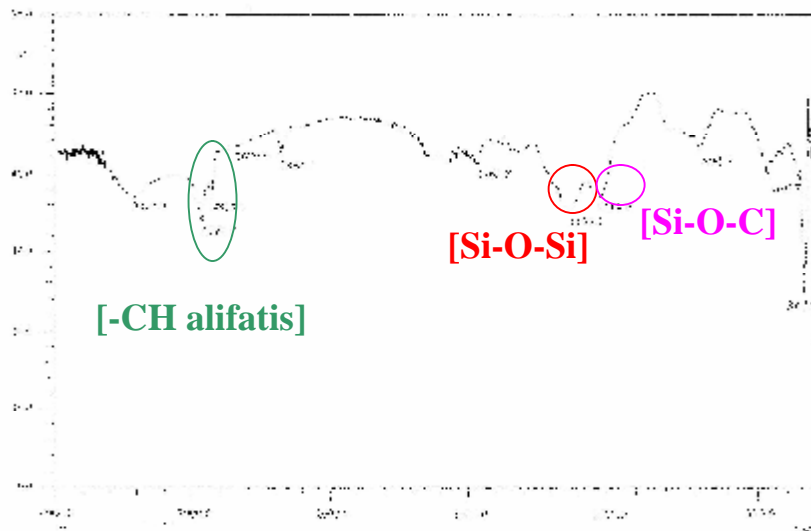
Gugus fungsional	Serapan yang muncul (cm^{-1})				
	OTES	APTS	OTES-APTS	PAR	OTES-APTS-PAR
Si-O-C	1188,1	1103,2 1080,1	1033,8		1029,9
Si-O-Si			1134,1		1143,1
-CH alifatis	2923,9	2927,7 2974,0 2858,3	2927,7 2854,5	2885,3	2927,7 2854,5
NH aril		1458,1 1388,7			1577,7
-CH aromatis				1477,4 1438,8	1469,7



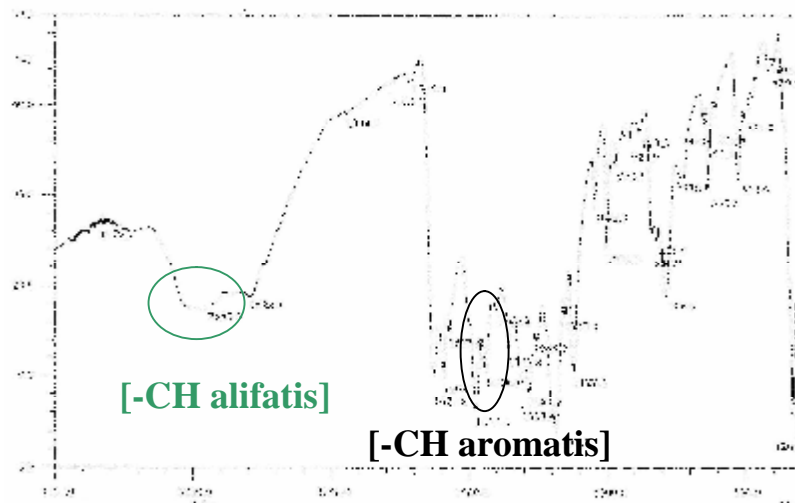
Gambar 8. Spektra IR APTS



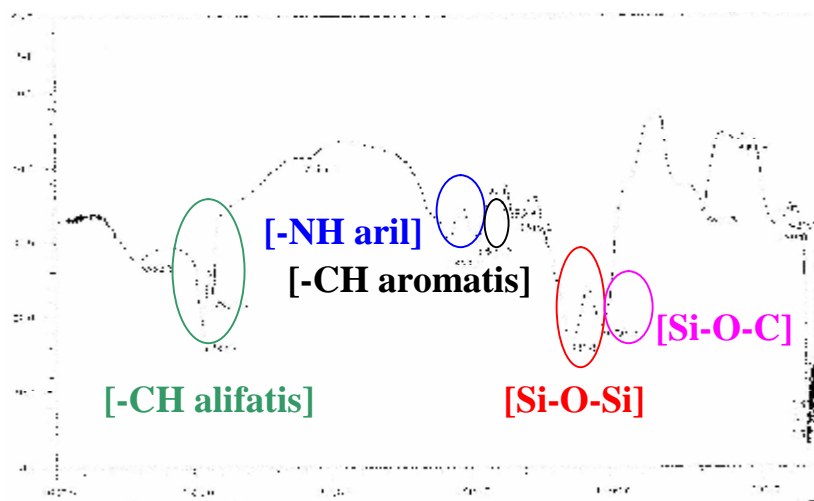
Gambar 9. Spektra IR OTES



Gambar 10. Spektra OTES-APTS



Gambar 11. Spektra IR PAR



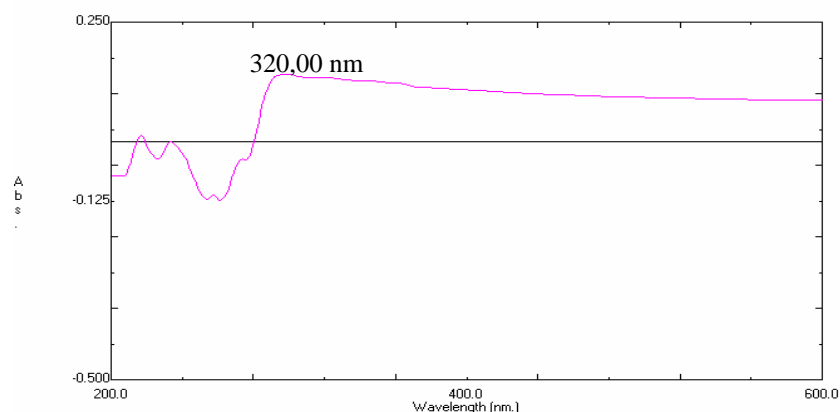
Gambar 12. Spektra IR OTES-APTS-PAR

c. Analisis Perubahan λ_{maks} Material Pendukung Optoda

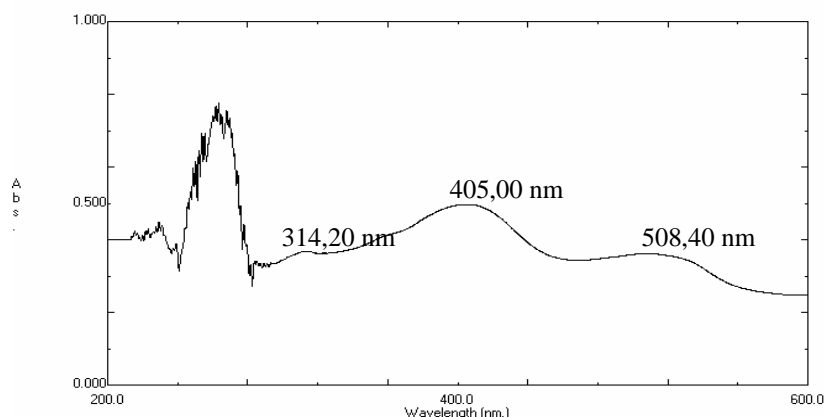
Sebelum dipelajari bagaimana kinerja optoda sebagai sensor optik maka terlebih dulu dipelajari bagaimana respon optik kromofor PAR yang mana mempunyai peranan penting dalam proses sensing. Analisis perubahan λ_{maks} dilakukan dengan spektrometer UV-Vis, dipelajari bagaimana respon optik PAR terhadap material optoda hasil sintesis dan respon optik PAR terhadap ion logam target Cu(II) dan Cd(II). Terjadinya perubahan λ_{maks} yang relatif besar dengan keberadaan PAR dapat mengindikasikan bahwa PAR mempunyai respon optik yang baik terhadap material optoda maupun ion logam target Cu(II) dan Cd(II).

1). Studi Respon Optik PAR terhadap Material OTES-APTS

Spektrum elektronik polimer dari polimerisasi oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropil trimetoksisilan (APTS) tampak pada Gambar 13. Spektrum ini merupakan senyawa polimer OTES-APTS yang tidak menyerap cahaya visibel dengan penampakan optik tidak berwarna. Sedangkan Gambar 14 merupakan spektrum elektronik senyawa polimer OTES-APTS setelah penambahan kromofor yaitu PAR. Pada Gambar 15 (a) terlihat serapan pada daerah visibel yang relevan dengan spektrum elektronik PAR seperti ditunjukkan pada Gambar 14, yang mana mempunyai puncak berkisar pada λ_{maks} 405,00 nm. Hal ini membuktikan adanya PAR pada polimer OTES-APTS mampu merubah respon λ material polimer.



Gambar 13. Spektrum elektronik polimer dari polimerisasi oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS)



Gambar 14. Spektrum elektronik dari OTES-APTS-PAR

2). Studi Respon Optik PAR terhadap Ion Logam Target

Respon optik terlihat baik yang mana ditunjukkan dari sensitivitas yang tinggi dari analit yang digunakan (Gambar 15). Pengukuran dilakukan pada konsentrasi 10^{-4} M, terbentuknya senyawa kompleks ion-ion logam target Cu(II) dan Cd(II) dengan larutan PAR menghasilkan perubahan respon optik yang ditunjukkan pada spektrum masing-masing larutan senyawa kompleks pada Gambar 15. Perubahan panjang gelombang maksimum yang terjadi relatif tinggi untuk pengamatan yang didasarkan pada respon optik. PAR mempunyai koefisien absorptivitas molar (ϵ) yang besar, sehingga baik digunakan sebagai *ionophore dye*. Nilai koefisien absorptivitas molar (ϵ) dari kompleks PAR-Cu dan PAR-Cd ditunjukkan pada Tabel 4.

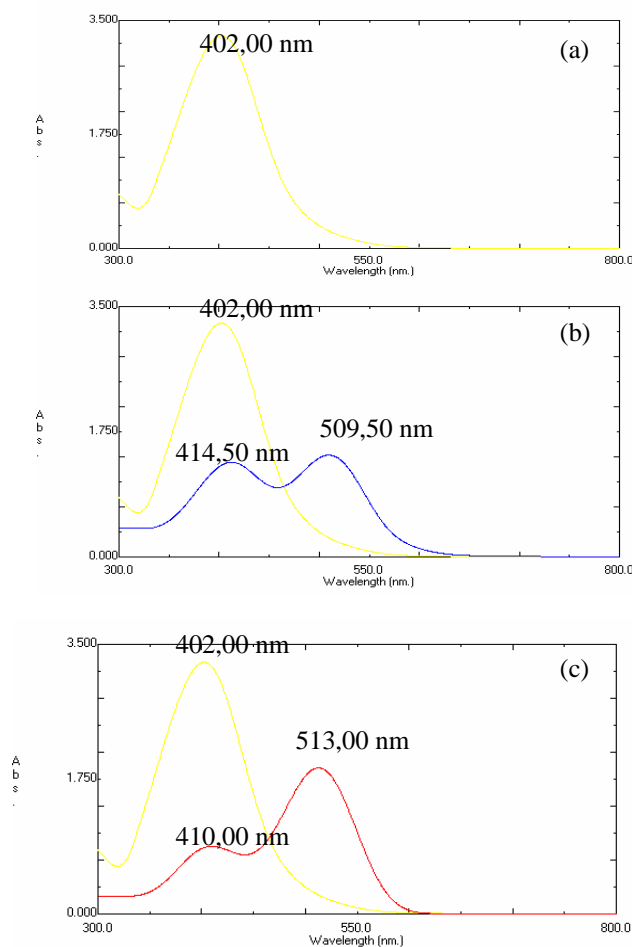
Tabel 4. Koefisien absorptivitas molar (ϵ) dari kompleks PAR-Cu dan PAR-Cd

Bahan	l (nm)		Koefisien absorptivitas molar (ϵ) ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	
	1	2	1	2
Kompleks PAR-Cu	509,50 (λ_{maks})	414,50	$1,424 \times 10^4$	$1,324 \times 10^4$
Kompleks PAR-Cd	513,00 (λ_{maks})	410,00	$1,896 \times 10^4$	$0,878 \times 10^4$

ϵ dihitung dengan asumsi kompleks yang terbentuk Cu(PAR) dengan $[\text{PAR}] = 10^{-4}$ M.

Jika diamati spektra larutan PAR memiliki satu puncak pada λ_{maks} 402,00 nm (Gambar 15 (a)). Penambahan ion Cu(II) 10^{-4} M pada larutan PAR 10^{-4} M dengan perbandingan 1:1 membentuk kompleks PAR-Cu dengan menampilkan

dua puncak dan mengalami pergeseran ke λ_{maks} lebih besar (bergeser ke energi lebih rendah) (Gambar 15 (b)). Puncak dengan $\lambda = 414,50$ nm mengindikasikan terjadinya transisi intraligan ($\pi \rightarrow \pi^*$), sedangkan puncak dengan $\lambda = 509,50$ nm mengindikasikan terjadinya transisi MLCT yang ditunjukkan dengan besarnya nilai koefisien absorptivitas molar (ϵ). Demikian juga pada kompleks PAR-Cd, spektra menampilkan dua puncak yang mengalami pergeseran ke λ_{maks} lebih besar (bergeser ke energi lebih rendah) (Gambar 15 (c)). Puncak dengan $\lambda = 410,00$ nm mengindikasikan terjadinya transisi intraligan ($\pi \rightarrow \pi^*$), sedangkan puncak dengan $\lambda = 513,00$ nm mengindikasikan terjadinya transisi MLCT. Hal ini menunjukkan bahwa PAR memberikan sensitivitas yang tinggi terhadap ion logam Cu(II) maupun Cd(II).

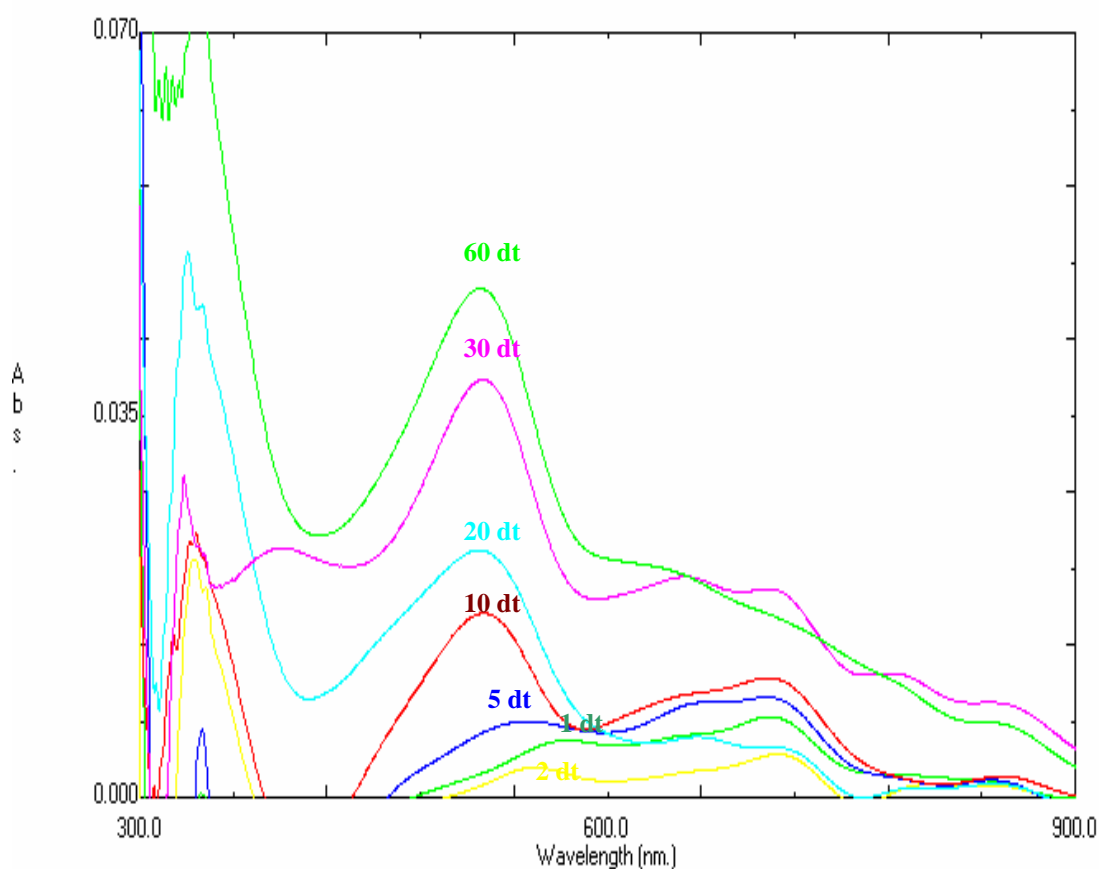


Gambar 15. Pergeseran spektrum elektronik piridilazoresorsinol (PAR) (a), setelah dikomplekkan dengan Cu(II) (b) dan Cd(II) (c)

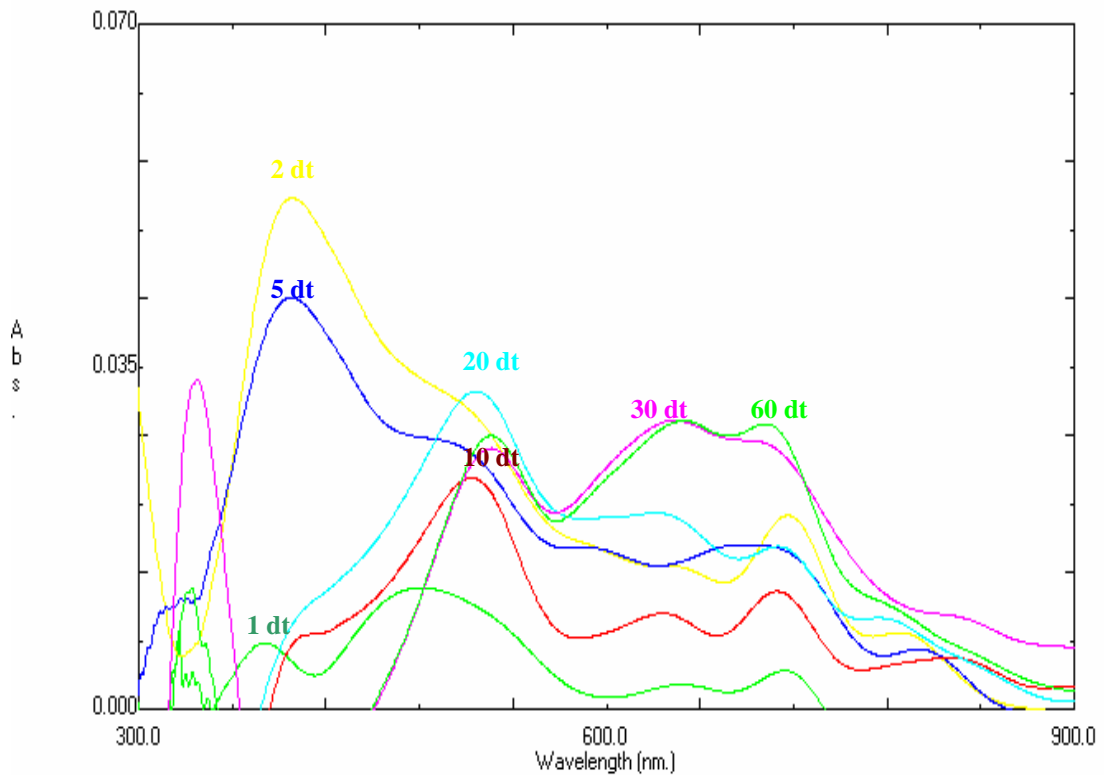
B. Studi Kinetika Optoda OTES-APTS-PAR terhadap Ion Logam Target

1. Penentuan Respon Optik

Serapan elektronik PAR pada polimerik OTES-APTS memiliki λ_{maks} utama pada 405,00 nm (Gambar 14). Interaksi PAR dengan ion logam target memiliki kecepatan relatif tinggi dilihat dari perubahan panjang maksimum telah terjadi pada 10 detik waktu pengontakan. Kemungkinan besar material sensor OTES-APTS-PAR memberikan perubahan warna yang signifikan sebagai akibat adsorpsi terhadap ion logam Cu(II) maupun Cd(II). Hasil pengukuran spektrum elektronik optoda yang berinteraksi dengan ion logam Cu(II) dan Cd(II) selama orde waktu detik ditunjukkan pada Gambar 16 dan 17.

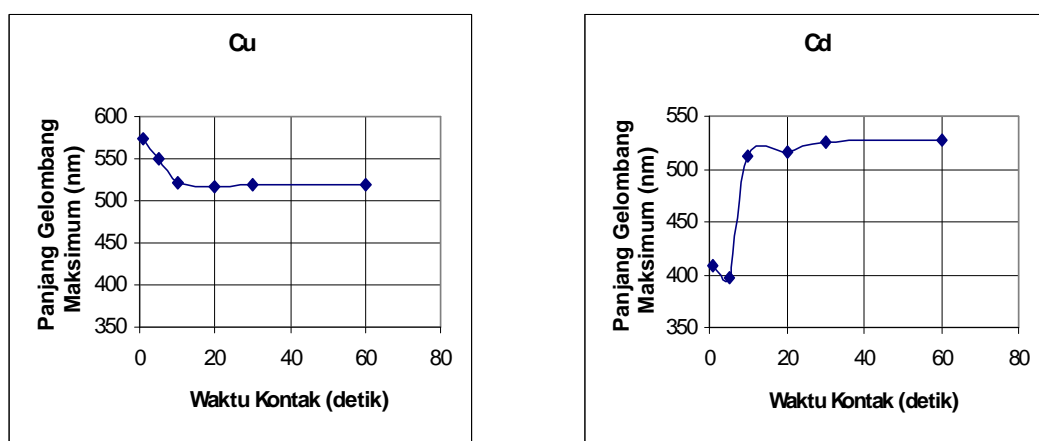


Gambar 16. Spektrum elektronik optoda OTES-APTS-PAR setelah pengontakan dengan ion logam target Cu(II) selama orde waktu detik



Gambar 17. Spektrum elektronik optoda OTES-APTS-PAR setelah pengontakan dengan ion logam target Cd(II) selama orde waktu detik

Dengan mengacu spektrum yang diperoleh pada Gambar 16 dan 17 dapat dibuat hubungan waktu kontak (s) vs λ_{maks} (nm) (Gambar 18).



Gambar 18. Perubahan nilai kisaran panjang gelombang maksimum sensor optik OTES-APTS-PAR pada perubahan variasi waktu kontak dengan ion target Cu(II) dan Cd(II)

Tampak pada Gambar 18, bahwa pembentukan kompleks mulai terjadi (perubahan λ_{maks} relatif kecil) setelah 10 detik. λ_{maks} kompleks optoda-Cu berada pada kisaran 518-520,5 nm, sedangkan kompleks optoda-Cd pada kisaran 513,5-525,5 nm. Dengan dasar perubahan λ_{maks} oleh proses pembentukan senyawa kompleks secara cepat pada matriks polimer, maka $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ dapat menjadi ukuran efektifitas suatu kromofor sebagai bahan aktif sensor ion logam target. Pengukuran untuk ion-logam Cu(II) dan Cd(II) menghasilkan $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ seperti terangkum pada Tabel 5. Faktor $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ merupakan faktor utama performa suatu material sensor optik. Hasil yang diperoleh menunjukkan $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ yang ditentukan dari perbedaan $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ terhadap λ_{maks} PAR, untuk Cu(II) lebih besar dari Cd(II). Hal ini mengindikasikan bahwa ion logam Cu(II) mempunyai respon optik lebih besar daripada ion logam Cd(II).

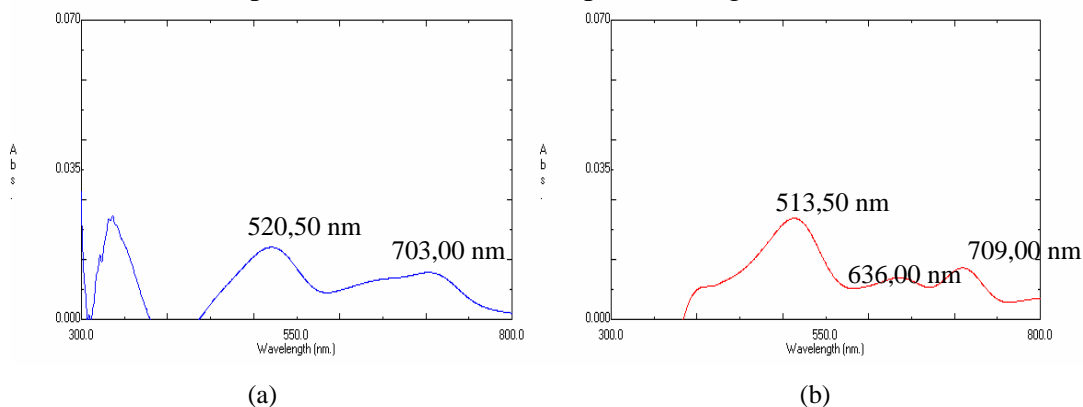
Data pada Tabel 5 menunjukkan bahwa material OTES-APTS-PAR yang telah dikontakkan dengan ion logam Cu(II) dan Cd(II) masing-masing mempunyai panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) relatif besar, masing-masing 520,5 nm untuk Cu(II) dan 513,5 nm untuk Cd(II). Sedangkan perubahan warna yang terjadi mencolok, karena $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ telah melebihi $\frac{1}{2}$ pita warna (> 75 nm, untuk pita warna kuning-merah). $\Delta\lambda_{\text{maks}}$ untuk Cu(II) dan Cd(II) yaitu masing-masing 114,5 nm dan 108,5 nm (Tabel 5). Sehingga optoda ini mempunyai sifat relatif baik sebagai sensor optik ion logam Cu(II) dan Cd(II).

Tabel 5. Perubahan nilai panjang gelombang maksimum ($\Delta\lambda_{\text{maks}}$) setelah interaksi ion logam target dengan material OTES-APTS-PAR setelah kompleks mulai terbentuk (λ_{maks} OTES-APTS-PAR = 405 nm)

Ion logam target	λ_{maks} (nm)	$\Delta\lambda_{\text{maks}}$ (nm)
Cd(II)	513,5	108,5
Cu(II)	520,5	114,5

Spektrum elektronik material sensor optik setelah mulai terbentuk kompleks yang terjadi pada pengontakan 10 detik ditunjukkan pada Gambar 19. Berdasarkan Gambar 18 terlihat bahwa setelah waktu kontak 10 detik tidak

mengalami perubahan λ_{maks} , yang signifikan. Spektrum ini merupakan karakteristik dari spektrum material sensor optik-ion target.



Gambar 19. Respon ion logam target Cu(II) (a) dan Cd(II) (b) pada material sensor optik OTES-APTS-PAR setelah kompleks mulai terbentuk (waktu kontak = 10 detik)

2. Penentuan Konstanta Pembentukan Kompleks (K_c optoda)

Nilai K_c optoda ditentukan berdasarkan kompleks mulai terbentuk. Dengan reaksi pengomplekan dan persamaan (2) diperoleh hasil perhitungan harga K_c optoda-Cu pada λ_{maks} 520,5 nm dan K_c optoda-Cd pada λ_{maks} 513,5 nm seperti yang ditunjukkan pada Tabel 6 dan 7.

Tabel 6. Perubahan absorbansi maksimum versus waktu kontak saat λ_{maks} pembentukan kompleks optoda-ion logam Cu(II).

t	A
1	0,0052
2	0,0027
5	0,0070
10	0,0169
20	0,0226
30	0,0382
60	0,0486
Kc	169 L.mol⁻¹

→ mulai pembentukan kompleks

Harga K_c optoda-ion Cu(II) = 169 L.mol⁻¹

Tabel 7. Perubahan absorbansi maksimum versus waktu kontak saat λ_{maks} pembentukan kompleks optoda-ion logam Cd(II).

t	A
1	0,0124
2	0,0522

5	0,0421
10	0,0236
20	0,0325
30	0,0266
60	0,0279
Kc	59 L.mol⁻¹

→ mulai pembentukan kompleks

Harga Kc optoda-ion Cd(II) = 59 L.mol⁻¹

3. Penentuan Konstanta Ekstraksi (K_{eks})

Nilai konstanta ekstraksi (K_{eks}) ditentukan untuk mengetahui efektifitas optoda terhadap sensor optik ion logam target, dengan membandingkan konsentrasi ion logam target di material optoda dengan ion logam target yang tertinggal di fase air ($K_{eks} = [M^{n+}]_{optoda} / [M^{n+}]_{air}$). Pengikatan ion-ion logam pada material optoda dapat melewati mekanisme ekstraksi seperti pada persamaan (11):



<i>a</i>		
<i>x</i>	<i>x</i>	<i>x</i>
<hr/>		
(<i>a-x</i>)	<i>x</i>	<i>x</i>

$$K_{eks} = \frac{a_{M_nL_m}}{(a_M^{n+})^n (a_L^-)^m} \quad \dots\dots\dots (12)$$

L adalah ligan pada optoda, sehingga pada fase padat $a = 1$ (Sukardjo, 1985: 230).

$$K_{eks} = \frac{a_{M_nL_m}}{(a_M^{n+})^n} \quad \dots\dots\dots (13)$$

Sehingga dapat dirumuskan konstanta ekstraksi,

$$K_{eks} = \frac{x}{(a-x)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$a = \gamma \cdot c$, dengan $\gamma = 1$, perbandingan koefisien 1:1. Sehingga K_{eks} merupakan konsentrasi logam yang terekstrak dalam optoda dibandingkan dengan konsentrasi logam sisa pada fase air.

$$K_{eks} = \frac{[M^{n+}]_{optoda}}{[M^{2+}]_{fase\ air}} \quad (\text{persamaan 4})$$

Hasil perhitungan K_{eks} terlihat pada Tabel 8 dan 9.

Tabel 8. Nilai konstanta ekstraksi (K_{eks}) ion logam Cu(II)

Ion logam	Konsentrasi awal (ppm)	Konsentrasi akhir (ppm)	Konsentrasi terambil (ppm)	K_{eks}
Cu	10	7,205	2,795	0,413
Cu	10	7,322	2,678	0,366
Cu	10	7,215	2,785	0,386

K_{eks} = konsentrasi terambil / konsentrasi akhir.

K_{eks} rata-rata = 0,388

Tabel 9. Nilai konstanta ekstraksi (K_{eks}) ion logam Cd(II)

Ion logam	Konsentrasi awal (ppm)	Konsentrasi akhir (ppm)	Konsentrasi terambil (ppm)	K_{eks}
Cd	10	7,242	2,758	0,517
Cd	10	7,588	2,412	0,318
Cd	10	7,549	2,451	0,325

K_{eks} = konsentrasi terambil / konsentrasi akhir.

K_{eks} rata-rata = 0,387

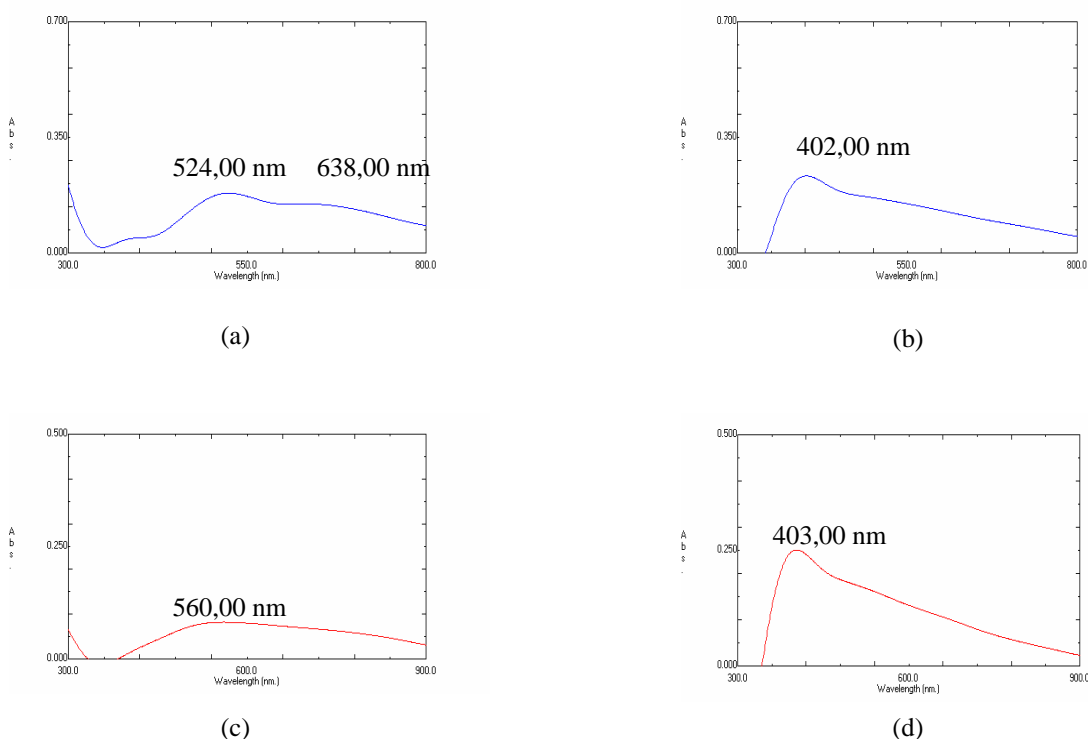
Berdasarkan uji t dengan level probabilitas 5 %, harga K_{eks} Cu dan Cd tidak berbeda (perhitungan pada lampiran). Karena keduanya mempunyai harga K_{eks} relatif sama, maka pemisahan untuk kedua logam dalam satu sistem sulit.

Selektifitas optoda terhadap sensor ion logam Cu(II) terhadap Cd(II) secara kualitatif dapat diketahui dari bagaimana respon optiknya terhadap cahaya visibel, yang dapat diamati dari perbedaan panjang gelombang maksimum antara keduanya ($\Delta\lambda_{maks}$). Pada penelitian ini diperoleh λ_{maks} optoda-Cu(II) pada saat kesetimbangan sebesar 520,5 nm sedangkan λ_{maks} optoda-Cd(II) sebesar 513,5 nm, sehingga $\Delta\lambda_{maks}$ antara keduanya = 7 nm. Secara kuantitatif selektifitas dapat diketahui dari harga K_{eks} . Hasil penelitian menunjukkan harga K_{eks} kedua logam relatif sama, sehingga tingkat selektifitas masih rendah. Sehingga untuk pemisahan antara kedua ion logam tersebut dalam satu sistem sulit. Studi dalam penelitian ini masih sebatas pada bagaimana pendeteksian kandungan ion logam dalam suatu larutan, khususnya ion logam Cu(II) dan Cd(II).

4. Regenerasi Lapis Tipis Optoda

Optoda yang telah digunakan dapat diregenerasi dengan mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Amiet, (2001), dengan HCl 1 M. Pada

Gambar 21 menunjukkan bahwa serapan PAR pada puncak tampak kembali setelah diregenerasi dengan HCl 1 M selama 2 menit (Gambar (b) dan (d)). Hal ini menunjukkan bahwa material optoda secara spektroskopis mengalami regenerasi dengan bergesernya λ_{maks} pada kisaran λ_{maks} optoda (405,00 nm). Regenerasi mengindikasikan terjadi pelepasan ion logam yang sebelumnya terikat pada material optoda sehingga dapat digunakan kembali sebagai sensor untuk ion logam yang baru. Dengan regenerasi dapat menghemat penggunaan material optoda, dalam artian tidak perlu membuat material optoda baru untuk sensor ion logam yang lain.



Gambar 20. Material sensor optik (optoda) dengan ion logam Cu(II) (a); ion logam Cd(II) (c) sebelum diregenerasi dan setelah diregenerasi (b); (d) dengan HCl 1 M selama 2 menit.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari penelitian ini, maka dapat disimpulkan beberapa hal yaitu:

1. Sintesis material sensor optik (optoda) tanpa plastisiser dari bahan oktiltrietoksisilan (OTES) dan aminopropiltrimetoksisilan (APTS) dengan penambahan kromoionofor 4-(2-piridylazo)resorcinol (PAR) dapat dilakukan melalui kombinasi proses sol-gel dan evaporasi bersubstrat kaca silika.
2. Studi kinerja material optoda hasil sintesis menunjukkan respon baik terhadap ion logam Cu(II) ($\Delta\lambda_{\text{maks}} = 114,5 \text{ nm}$ dan $K_{\text{eks}} = 0,388$), dan ion logam Cd(II) ($\Delta\lambda_{\text{maks}} = 108,5 \text{ nm}$ dan $K_{\text{eks}} = 0,387$). Dari studi respon optik, optoda hasil sintesis baik digunakan sebagai sensor ion logam Cu(II) dan Cd(II) namun kurang selektif untuk sensor jika kedua ion logam digunakan secara bersama (pemisahan antar keduanya dalam satu sistem sulit).

B. Saran

1. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai efektifitas pemisahan antara kedua ion logam (Cu(II) terhadap Cd(II)).
2. Perlu dilakukan penelitian untuk sensor optik ion-ion logam yang lain.

DAFTAR PUSTAKA

- Alexeyev, V., 1976, *Quantitative Analysis*, Foreign Languages Publishing House Moscow, page: 405
- Amiet, 2001, “ An Optode for the Determination of Copper, Based on 4-Decyloxy-2-(2-pyrodylazo)-1-naphtol Immobilized in Poly (vinyl chloride) ”, *Aust. J., Chem.*, 54, 27-30
- Anderson, P., Keene, R., Meyer, J., 2002, “ Manipulating the Properties of MLCT excited state ”, *The Royal Society of Chemistry*, 3820-3831
- Cotton, F.A., Geoffrey, W., Paul, L.G., 1995, *Inorganic Chemistry*, John Willey & Sons, New York, page: 226
- Dybko, A., 2001, “ Error in Chemical Sensor Measurements ”, *sensor*, 1, 29-37
- Gent, Sudholter, J.R., Lambeck, P.V., 1988, “ A Chromogenic Crown Ether as a Sensing Molecule in Optical Sensor for the Detection of Hard Metal Ions ”, *Chemical Communication*, 893
- Heng, L. Y., Chern, L.H., Ahmad, M., 2002, “ A Hidrgen on- Selective Sensor Base on Non-Plasticised Methacrylic-acrylic Membranes ”, *sensors*, 2, 339-346
- Heng, L.Y., Chern, L. H., Ahmad, M., 2003, “ Influence of Methacrylic-Acrylic Copolymer Composition on Plasticisier- free Optode Flims for pH Sensor ”, *sensors*, 3, 83-90
- Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D. W., 1995, “ Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis ”, *Chem. Rev.*, 95, 69-96
- Ishizaki, K., 1998, “ Porous Materials Process Technology and applications ”, *Kluwer Academic Publisers*, Dordrecht
- Jonnata, M., Katzir. A., Mizaikoff, B., 2002, “ Sol-gel Coated Mid-Infrared Fiber-Optic Sensors ”, *Georgia Institute of Technology*, Atlanta, Vol 57, No 7
- Jeffery, G.H., Basset, J., Mendham, J., Denny, R.C., 1989, *Texbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th, John Willey & Sons, Inc., New York, page: 559, 805
- Jiao, Z., Wu, M., Qin, Z., Lu., M., dan Gu, J., 2003, “ The NO₂ Sensing ITO Thin Film Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis ”, *sensors*, 3, 285-289

- Lee, J.D., 1994, *Concise Inorganic Chemistry*, 4th Edition, Chapman and Hall, London
- MacCraith, B.D., McDonagh, C.M., Keefe, G., 1995, " Sol-gel Coating for Optical Chemical Sensors and Biosensors ", *Sensor and Actuators*, 51-57
- Miessler, G.L., Plane, R.A., Aukland, 1979, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey, page: 271
- Ong, K. G., and Grimes, C. A., " A Carbon Nanotube-base Sensor for CO₂ Monitoring ", *sensor*, 1, 193-205
- Palleros, D. R., 1991, *Experimental Organic Chemistry*, John Willey & Sons, Inc. Newyork. Hal: 675-718
- Ravishanakran, D., Uehara, N., and Kato, T., 2002, " A Novel Hydrogen Peroxide Sensor Based on Specifically Interacted Silver Dispersed Sol-gel Derived Ceramic Composite Electrode ", *Analytical Sciences*, Vol 18, 935-937
- Schmitt, H., dan Krug, H., 1994, " Sol-gel based Inorganic-Organic Composite Materials ", In: *Inorganic and Organometallic Polimers*, Neilson, P. W., Allock, H. R., dan Wynne, K j., ACS Symposium Series 572, American Chemical Society, Washington, PC, 55-63
- Shea, K.J., dan Loy, D. A., 2001, " Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid Organic-Inorganic Material ", *Chem. Mater.*, 13, 3306-3319
- Shriver, D. F., Adkins, P. W., and Langford, C. H., 1990, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford
- Siao, Y. H., Banoverz, J. P., dan Waymounth, R. M., 1994, " Substituent Effect on UV absorption of σ conjugated polysilanes ", In: *Inorganic and Organometallic Polimers*, Neilson, P. W., Allock, H. R., dan Wynne, K. J., ACS Symposium Series 572, American Chemical Society, Washington, PC, 55-63
- Silverstein, D.F, Atkins, P.W., Morill, T.C., 1984, *Penyelidikan Spektrometri Senyawa Organik*, Edisi 4, Erlangga, hal: 305-311
- Sukardjo, Drs, 1985, *Kimia Fisika*, Bina Aksara, Jakarta, hal:230
- Vinodgopal, K., Hua, X., Dahlgren, R. B., Lappin, A. G., Patterson, L.K., and Kamat, P. V., " Photochemistry of Ru (bpy)₂ (dcpv)²⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ Surface. An Insight into the Mechanism of Photosensitization ", *J., Phys. Chem.*, 99, 10883-10889

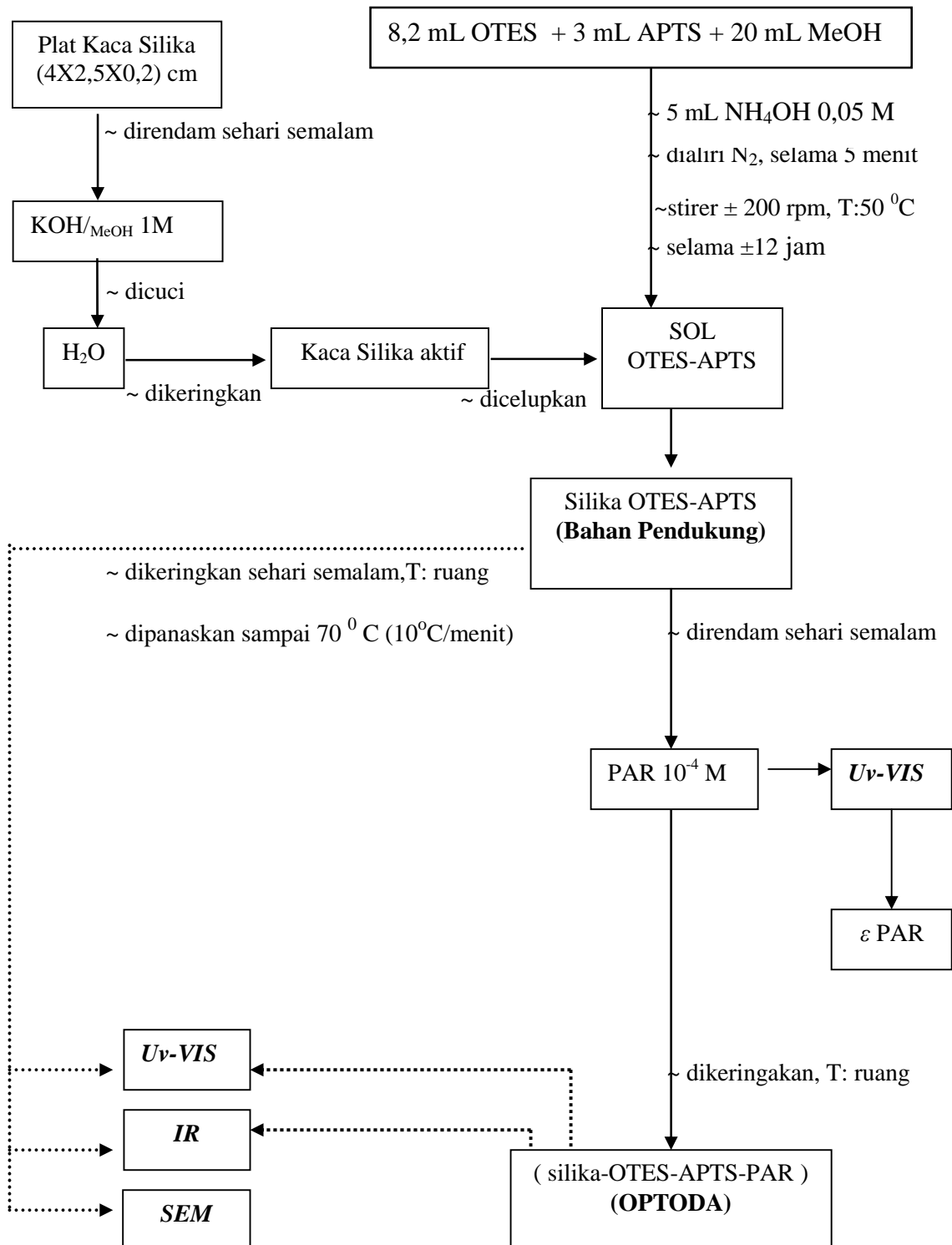
- Wahyuningsih, S., Rahardjo, S. B., Marliyana, S., 2003, *Sintesis Material Porous Hibrid Anorganik-Organik dari Kloropropiltrimetoksisilan dan Thiourea untuk Memperoleh Bahan Mesopore Berkualitas Tinggi*, Laporan Penelitian Dasar tahun 2003, Universitas Sebelas Maret, Surakarta
- Wahyuningsih, S., Rahardjo, S. B., Yuliati., 2002, “ Sintesis Material Mesopori Hibrid dengan Penambahan Senyawa Organik pada Sol-Gel Silika dalam Media Metanol ”, *Saintika*, Vol. 1 no. 7
- Wahyuningsih, S., 2002, “ Sintesis Komposit Anorganik-Organik Dari 2,5-Dimerkapto-1,3,4-Thiadizol dan Silika Gel 60 Melalui Proses Sol-Gel ”, *Alchemy*, Vol 1. No. 1
- Yang, H., Coobs, N., Sokolov, I., and Ozin, G. A., 1997, “ Registered Growth of Mesoporous Silica Film on Graphiite ”, *J. Mater. Chem*, 7(7), 1285-1290
- Yangi, H., Chen, S., Lee, P. A., Nebesny, K. W., Armtrong, N. R., and Fujishima, A., 1996, “ Dye-Sensitizing Effect of TiOPc Thin Film on n-TiO₂ (001) Surface ”, *J. Phys. Chem*, 100, 5447-5451

www.mse.iastate.edu/microscopy

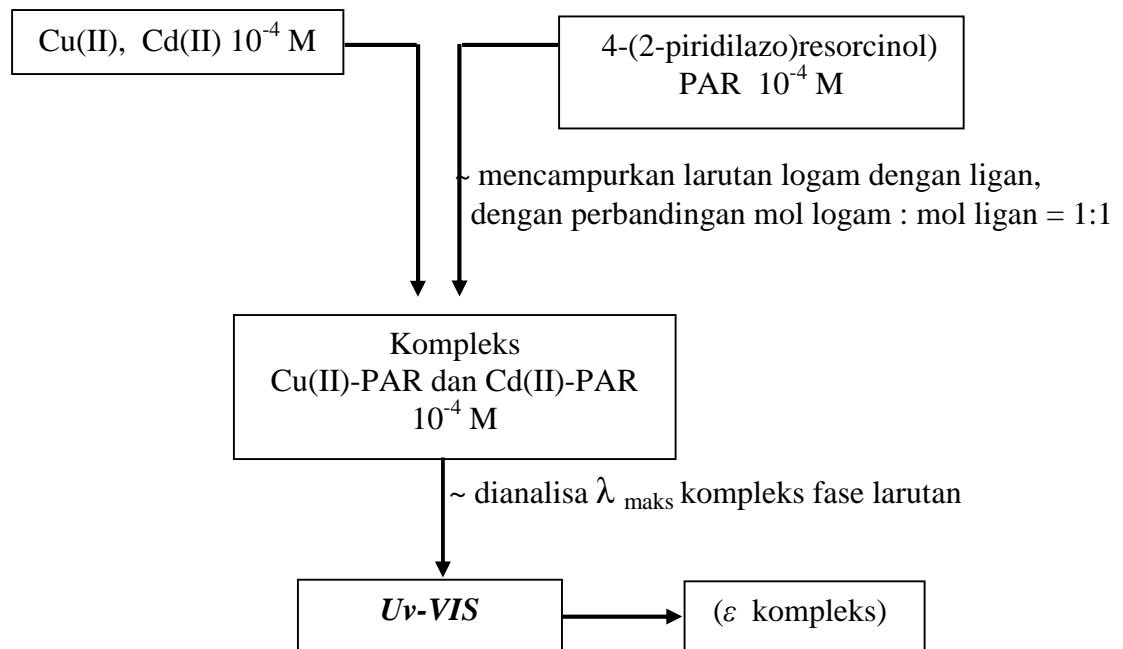
LAMPIRAN

Lampiran 1. Diagram alir cara kerja penelitian

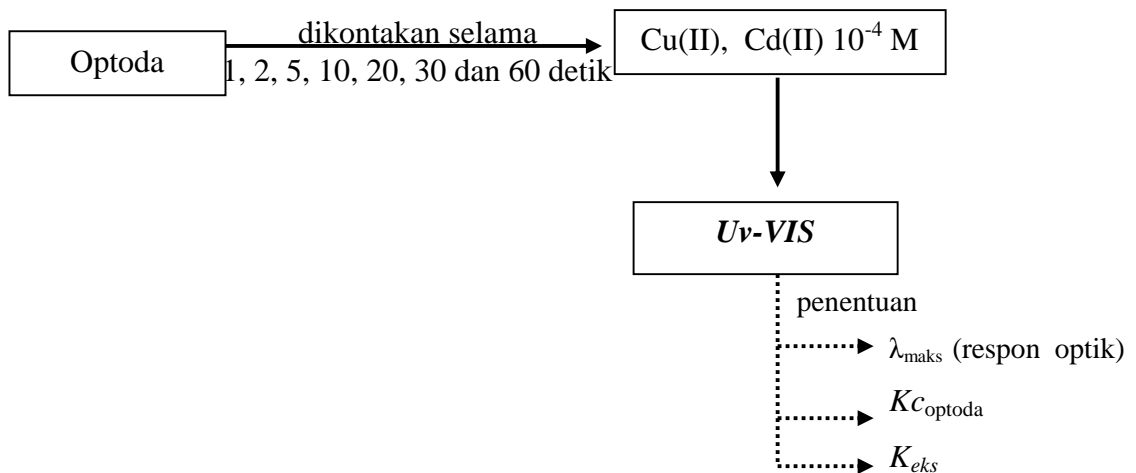
A. Sintesis Optoda



B. Studi Senyawa Kompleks PAR dengan Ion Cu(II) dan Cd(II).



B. Kinerja Optoda



Lampiran 2. Perhitungan konsentrasi bahan-bahan

A. Perbandingan mol OTES dan APTS dalam sintesis

Keterangan	OTES	APTS	NH ₄ OH
<i>r</i>	0,879	1,027	-
Mr	276,50 gr/mol	179,29 gr/mol	-
Persentase	96 %	97 %	-
Bp	84-85 °C	91-92 °C	
[Bahan]	3,05 . 10 ⁻³ M	5,6 . 10 ⁻³ M	0,05 M
V (mL)	8,1	3	
Mol (mmol)	0,025	0,017	

B. Konsentrasi larutan HCl 1 M

Konsentrasi larutan induk HCl adalah

$$\begin{aligned}
 [\text{HCl}] &= \frac{\% \times \rho \text{ HCl}}{\text{Mr HCl}} \\
 &= \frac{37 \% \times 1190 \text{ g/L}}{36,458 \text{ g/mol}} = 12,077 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Konsentrasi HCl yang digunakan adalah 1 M dalam volume 100 mL, sehingga perlu melakukan pengenceran terhadap larutan induk.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1}$$

$$V_1 = \frac{1 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{12,077 \text{ M}} = 8,28 \text{ mL}$$

HCl 1 M dibuat dengan mengambil 8,28 mL larutan induk HCl 12,077 M yang masing-masing diencerkan dengan aquades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

C. Konsentrasi larutan KOH 0,1 M

Untuk membuat larutan KOH 0,1 M dalam 100 mL MeOH, maka diperlukan masa a gram KOH.

$$a = M_{\text{KOH}} \times M_{\text{rKOH}} \times V_{\text{KOH}}$$

$$a = 0,1 \text{ mol/L} \times 56,108 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L} = 0,561 \text{ g}$$

D. Konsentrasi larutan induk PAR 1.10^{-2} M

Larutan induk PAR 1.10^{-2} M dalam 100 mL MeOH, maka diperlukan masa a gram.

$$a = M_{\text{PAR}} \times M_{\text{rPAR}} \times V_{\text{PAR}}$$

$$a = 1.10^{-2} \text{ mol/L} \times 215,21 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L} = 0,022 \text{ g}$$

Konsentrasi PAR yang digunakan adalah 1.10^{-4} M dalam volume 100 mL, sehingga perlu melakukan pengenceran terhadap larutan induk.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{1.10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{1.10^{-2} \text{ M}} = 1 \text{ mL}$$

diperlukan 1 mL larutan induk PAR untuk membuat [PAR] 10^{-4} M, kemudian diencerkan dengan MeOH dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

E. Konsentrasi larutan NH_4OH 0,05 M

Konsentrasi larutan induk NH_3 adalah

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= \frac{\% \times \rho \text{ NH}_3}{M_{\text{r NH}_3}} \\ &= \frac{25 \% \times 0,91.10^3 \text{ g/L}}{17,030 \text{ g/mol}} = 13,359 \text{ M} \end{aligned}$$

Konsentrasi NH_4OH yang digunakan adalah 0,05 M dalam volume 100 mL, sehingga perlu melakukan pengenceran terhadap larutan induk.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{0,05 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{13,359 \text{ M}} = 0,374 \text{ mL}$$

NH_4OH 0,05 M dibuat dengan mengambil 0,374 mL larutan induk NH_4OH 13,359 M yang diencerkan dengan akuades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

F. Konsentrasi larutan induk Cu(II) 10^{-2} M dalam MeOH

Larutan induk untuk sintesis senyawa kompleks dibuat dalam 100 mL (0,1 L) MeOH, dengan konsentrasi 10^{-2} M, sehingga diperlukan massa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M_r : 249,690 g/mol)

$$\begin{aligned} a &= M_r \times V \times M \\ &= 249,690 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L} \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ &= 0,249 \text{ g} \end{aligned}$$

Konsentrasi Cu(II) yang digunakan adalah 10^{-4} M dalam volume 100 mL, sehingga perlu melakukan pengenceran terhadap larutan induk.

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{M_2 \times V_2}{M_1} \\ V_1 &= \frac{10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{10^{-2} \text{ M}} = 1 \text{ mL} \end{aligned}$$

Cu(II) 10^{-4} M dibuat dengan mengambil 1 mL larutan induk Cu(II) 10^{-2} M yang diencerkan dengan MeOH sampai volume 100 mL.

Larutan induk untuk sampel dan standar dibuat dalam pelarut H_2O (penentuan $K_{\text{ekstraksi}}$) dengan melarutkan 0,01 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kedalam larutan 100 mL H_2O . Sehingga $[\text{Cu}^{2+}]$ dalam HCl = mg/L (ppm)

$$= 10 \text{ mg} / 0,1 \text{ L}$$

$$= 100 \text{ ppm} (M_1)$$

konsentrasi yang akan digunakan (M_2) adalah **1; 2; 3; 4; 6; 8 dan 10 ppm** dalam volume **100 mL** (V_2).

G. Konsentrasi larutan induk Cd(II) 10^{-2} M dalam MeOH

Larutan induk dibuat dalam volume 100 ml (0,1 L) dengan konsentrasi 10^{-2} M, sehingga diperlukan massa $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M_r : 308,47 g/mol)

$$\begin{aligned} a &= M_r \times V \times M \\ &= 308,476 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L} \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ &= 0,308 \text{ g} \end{aligned}$$

Konsentrasi Cd(II) yang digunakan adalah 10^{-4} M dalam volume 100 mL, sehingga perlu melakukan pengenceran terhadap larutan induk.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1}$$

$$V_1 = \frac{10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{10^{-2} \text{ M}}$$

$$V_1 = 1 \text{ mL}$$

Cd(II) 10^{-4} M dibuat dengan mengambil 1 mL larutan induk Cd(II) 10^{-2} M yang diencerkan dengan MeOH sampai volume 100 mL.

Larutan induk untuk sampel dan standar dibuat dalam pelarut H_2O (penentuan $K_{\text{ekstraksi}}$) dengan melarutkan 0,01 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ke dalam larutan 100 mL H_2O . Sehingga $[\text{Cd}^{2+}]$ dalam HCl = mg/L (ppm)

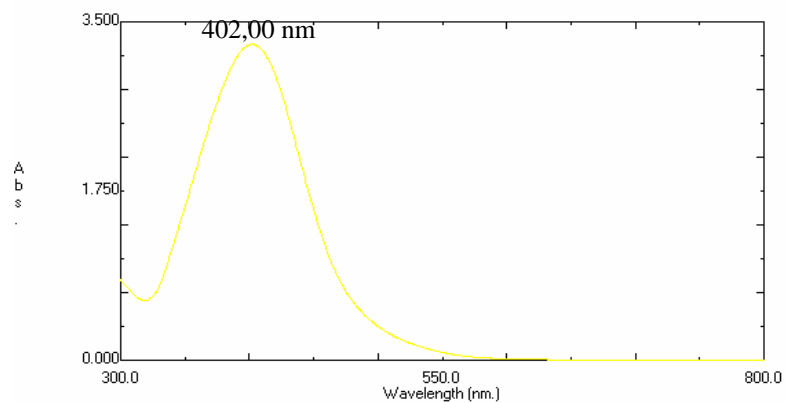
$$= 10 \text{ mg} / 0,1 \text{ L}$$

$$= 100 \text{ ppm (M}_1\text{)}$$

konsentrasi yang akan digunakan (M_2) adalah **0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 dan 10 ppm** dalam volume **100 mL (V_2)**.

Lampiran 3. Perhitungan koefisien absorptivitas molar (ϵ) PAR

Spektra PAR



File Name: Z-PAR

larutan par 10^{-4} M dalam metanol

Created: 11:08 05/02/06

No.	Wavelength (nm.)	Abs.
1	402,00	3,267

Harga koefisien absorptivitas molar PAR dihitung dari rumus $A = \epsilon \cdot b \cdot c$.

Dengan $b = 1$ cm dan konsentrasi larutan 10^{-4} M maka harga

$$\epsilon = A/C$$

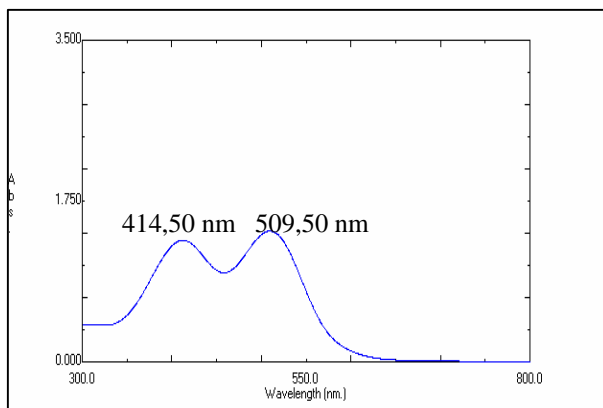
$$\epsilon_{\text{PAR}} = 3,267 / 10^{-4} = 3,267 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Lampiran 4. Perhitungan koefisien absorptivitas molar (ϵ) kompleks

A. Perhitungan ϵ kompleks Cu(II)-PAR

Rumus yang digunakan $A = \epsilon \cdot b \cdot c$. (Rumus persamaan 9)

Dengan $b = 1 \text{ cm}$ dan konsentrasi larutan (C) 10^{-4} M , maka harga $\epsilon = A/10^{-4}$



Created: 02:44 07/24/06

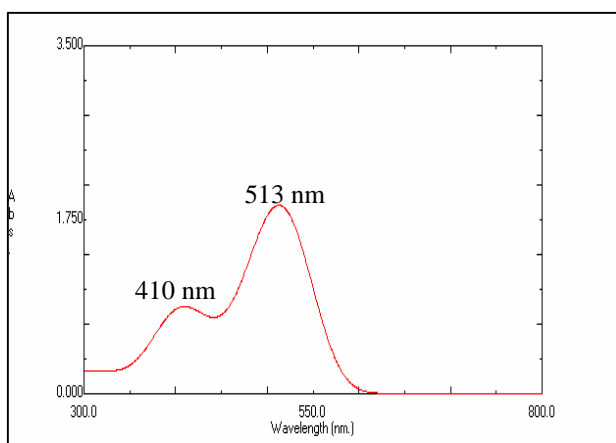
File Name: Z_CU

Larutan PAR Cu 10^{-4} M

$$\epsilon_{\text{PAR-Cu}} = 1,424 / 10^{-4} = 1,424 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$1,324 / 10^{-4} = 1,324 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

B. Perhitungan ϵ kompleks Cd(II)-PAR



Created: 02:45 07/24/06

File Name: Z_CD

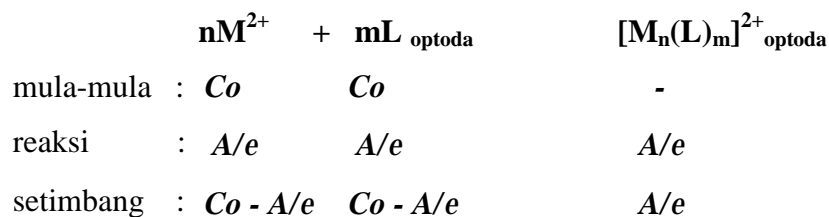
Larutan Cd PAR 10^{-4} M

$$\epsilon_{\text{PAR-Cd}} = 1,896 / 10^{-4} = 1,896 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$0,878 / 10^{-4} = 0,878 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Lampiran 5. Penentuan Kc optoda

Nilai konstanta pembentukan kompleks (Kc optoda) untuk kompleks logam Cu(II) dan Cd(II), dihitung pada saat kompleks mulai terbentuk dengan dasar persamaan reaksi:



Nilai konstanta pembentukan kompleks (K_c optoda) dihitung dengan persamaan (2).

M = ion logam (Cu(II) dan Cd(II)); **L** = ligan (PAR). Dengan asumsi perbandingan mol logam : mol ligan = 1:1

Rumus Absorbansi:

$A = \varepsilon \times b \times C$, dimana $b = 1$ sehingga $A = \varepsilon \times C$

$C = A/\varepsilon$

C = konsentrasi logam pada optoda saat t detik

A = Absorbansi optoda-logam pada saat t detik

ε = Absorbtifitas molar kompleks PAR-logam

ε didapat dari optoda-logam yaitu $\varepsilon = A_0/C_0 = A_0/10^{-4}$

Logam Cu

dengan $\lambda_{\text{maks}} = 520,50 \text{ nm}$ dan $\varepsilon = 0,017/10^{-4} = 170$

t	A
1	0,0052
2	0,0027
5	0,0070
10	0,0169
20	0,0226
30	0,0382
60	0,0486

→ mulai pembentukan kompleks

$$Kc_{\text{optoda}} = \frac{A/e}{(Co - A/e)}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(0,0169/170)}{\{10^{-4} - (0,0169/170)\}} \\
 &= 169 \text{ L.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Logam Cd

dengan $\lambda_{\text{maks}} = 513,50 \text{ nm}$ dan $\varepsilon = 0,024/10^{-4} = 240$

t	A
1	0,0124
2	0,0522
5	0,0421
10	0,0236
20	0,0325
30	0,0266
60	0,0279

→ mulai pembentukan kompleks

$$\begin{aligned}
 Kc_{\text{optoda}} &= \frac{A/e}{(Co - A/e)} \\
 &= \frac{(0,0236/240)}{\{10^{-4} - (0,0236/240)\}} \\
 &= 59 \text{ L.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Lampiran 6. Penentuan K_{eks}

Nilai konstanta perpindahan total (konstanta ekstraksi) (K_{eks}) ditentukan menggunakan AAS dengan membandingkan konsentrasi ion logam target di optoda dengan ion logam target yang tertinggal di fase air ($K_{\text{eks}} = [M^{n+}]_{\text{optoda}} / [M^{n+}]_{\text{air}}$). Dengan konsentrasi ion logam target awal sebesar 10 ppm.

Logam Cu

Larutan induk: CuSO_4 (10^{-2} M) dalam pelarut H_2O .

Membuat larutan standard:

- 1ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 1 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 1 \text{ mL}$$

- 2 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 2 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 2 \text{ mL}$$

- 3 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 3 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 3 \text{ mL}$$

- 4 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 4 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 4 \text{ ppm}$$

- 6 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 6 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 6 \text{ mL}$$

- 8 ppm

$$50 \text{ ppm} \times V = 8 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 8 \text{ mL}$$

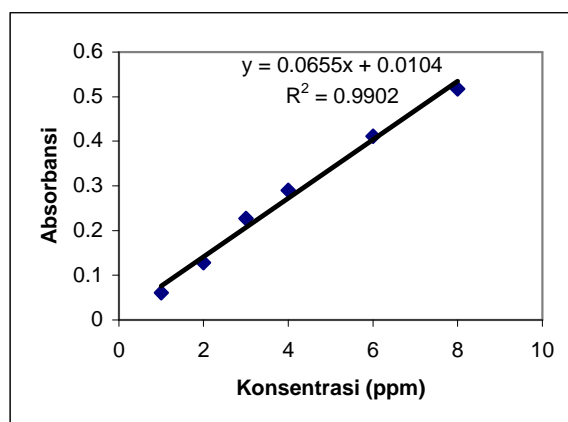
Membuat larutan sampel:

Konsentrasi 10 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ ppm} \times V = 10 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 10 \text{ mL}$$



Membuat kurva standard Absorbansi vs Konsentrasi, sehingga diperoleh persamaan linier:

$$y = 0,0655x + 0,0104 ; R^2 = 0,9902$$

Memplotkan absorbansi larutan sampel pada kurva standard sehingga diperoleh:

Cu

Konsentrasi	Absorbansi
1	0,061
2	0,128
3	0,227
4	0,290
6	0,411
8	0,518

Absorbansi	y-0.0104	Konsentrasi
0,474	0,464	7,078
0,490	0,479	7,322
0,483	0,473	7,215

Dari data-data di atas diperoleh hasil:

Ion logam	Konsentrasi awal (ppm)	Konsentrasi akhir (ppm)	Konsentrasi terambil (ppm)	K_{eks}
Cu	10	7,078	2,792	0,413
Cu	10	7,322	2,678	0,366
Cu	10	7,215	2,785	0,386

K_{eks} = konsentrasi terambil / konsentrasi akhir.

K_{eks} rata-rata = $(0,388 + 0,366 + 0,389)/3 = 0,388$

Logam Cd

Larutan induk: $CdSO_4$ (10^{-2} M) dalam pelarut H_2O .

Membuat larutan standard:

- 0,5 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 0,5 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 0,5 \text{ mL}$$

- 1 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 1 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 1 \text{ mL}$$

- 1,5 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 1,5 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 1,5 \text{ mL}$$

- 2 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 2 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 2 \text{ mL}$$

- 2,5 ppm

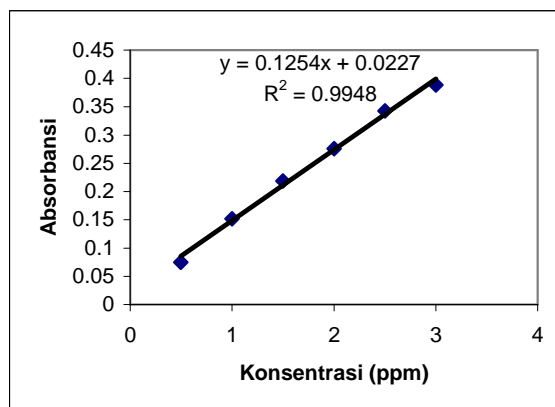
$$100 \text{ ppm} \times V = 2,5 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 2,5 \text{ mL}$$

- 3 ppm

$$100 \text{ ppm} \times V = 3 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V = 3 \text{ mL}$$



Membuat larutan sampel:

Konsentrasi 10 ppm

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \text{ ppm} \times V_1 = 10 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

Membuat kurva standard Absorbansi vs Konsentrasi, sehingga diperoleh persamaan linier:

$$y = 0,1254x + 0,0227 ; R^2 = 0,9948$$

Memplotkan absorbansi larutan sampel pada kurva standard, sehingga diperoleh:

Cd

Konsentrasi	Absorbansi
0,5	0,075
1	0,152
1,5	0,219
2	0,276
2,5	0,343
3	0,388

Absorbansi	y-0.0227	Konsentrasi
0,188	0,165	6,591
0,213	0,190	7,588
0,212	0,189	7,549

Dari data-data di atas diperoleh hasil:

Ion logam	Konsentrasi awal (ppm)	Konsentrasi akhir (ppm)	Konsentrasi terambil (ppm)	K _{eks}
Cd	10	6,591	3,409	0,517
Cd	10	7,588	2,412	0,318
Cd	10	7,549	2,451	0,325

K_{eks} = konsentrasi terambil / konsentrasi akhir.

$$K_{eks} \text{ rata-rata} = (0,517 + 0,318 + 0,325)/3 = 0,387$$

Uji t:

K _{eks} Cu	K _{eks} Cd
0,413	0,517
0,366	0,318
0,386	0,325

$$H_0 : \mu_1^2 = \mu_2^2$$

$$H_1 : \mu_1^2 \neq \mu_2^2$$

level probabilitas (α) = 5 %

F hitung < F tabel, H_0 diterima.

$$\bar{x}_1 = 0,388 \quad n_1 = 3$$

$$\bar{x}_2 = 0,387 \quad n_2 = 3$$

$$S_1^2 = \frac{\sum x_1^2 - (\sum x_1)^2 / n_1}{n_1 - 1}$$

$$= \frac{0,453521 - 1,357225/3}{2}$$

$$= 5,563.10^{-4}$$

$$S_2^2 = \frac{\sum x_2^2 - (\sum x_2)^2 / n_1}{n_2 - 1}$$

$$= \frac{0,474038 - 1,3456/3}{2}$$

$$= 0,013$$

$$S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{(n_1 + n_2 - 1)}$$

$$= \frac{2 \times 5,563.10^{-4} + 2 \times 0,013}{(3 + 3 - 2)}$$

$$= 6,778.10^{-3}$$

$$S_p = (S_p^2)^{1/2}$$

$$= 0,082$$

$$t_{\text{hitung}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_p \cdot (1/n_1 + 1/n_2)^{1/2}}$$

$$= \frac{|0,388 - 0,387|}{0,082 \cdot (1/3 + 1/3)^{1/2}}$$

$$= 0,015$$

$$t_{\text{tabel}} = t_{\alpha/2 (v)}$$

$$= t_{0,025 (4)}$$

$$= 2,776$$

Kesimpulan: Karena $t_{\text{hitung}} < t_{\text{tabel}}$, maka H_0 diterima. Jadi harga K_{eks} Cu sama dengan K_{eks} Cd (tidak berbeda nyata), sehingga pemisahan antara ion logam Cu dan Cd dalam satu sistem sulit (harga faktor pemisahan tidak diperhitungkan).